

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2019년 2월 28일 (28.02.2019)

W I P O | P C T



(10) 국제공개번호

WO 2019/039762 A1

(51) 국제특허분류:

H01L 31/0725 (2012.01) H01L 31/0236 (2006.01)  
H01L 37/032 (2006.01) H01L 37/7S (2006.01)  
H01L 31/036 (2006.01) H01L 31/0216 (2006.01)

Seh-Won); 06772 서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG 전자 특허센터, Seoul (KR). 정진원 (CHUNG, Jin-Won); 06772 서울시 서초구 양재대로 11길 19 LG 전자 특허센터, Seoul (KR).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR20 18/008724

(74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTELLECTUAL PROPERTY CONSULTING); 06243 서울시 강남구 역삼로 123 한양빌딩 3층, Seoul (KR).

(22) 국제출원일:

2018년 7월 31일 (31.07.2018)

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

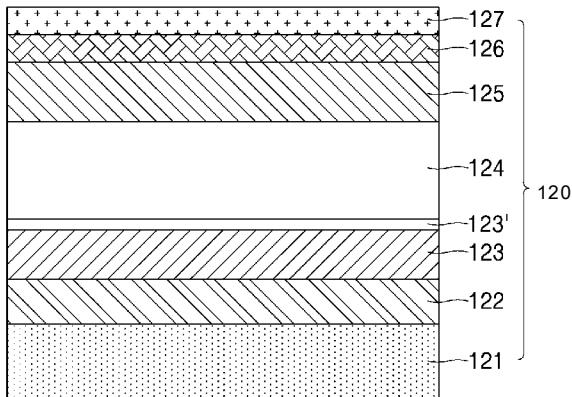
10-2017-0106328 2017년 8월 22일 (22.08.2017) KR  
10-2017-0148895 2017년 11월 9일 (09.11.2017) KR

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

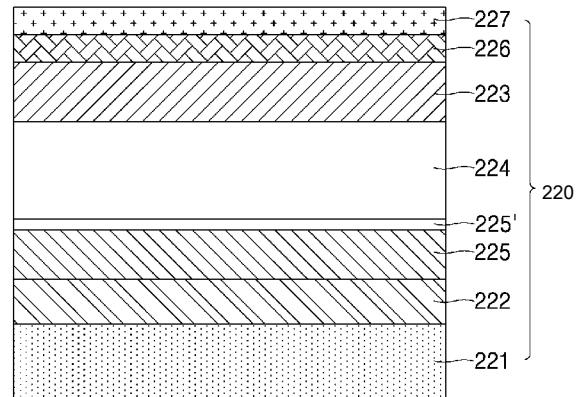
(54) Title: SOLAR CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING

SAME

(54) 발명의 명칭: 태양전지 및 태양전지의 제조 방법



(a)



(b)

(57) Abstract: The present invention relates to a solar cell having a band gap designed in a perovskite absorption layer and a method for manufacturing the perovskite absorption layer. A solar cell of the present invention comprises: a substrate; and a perovskite layer positioned on a first surface of the substrate in a first direction, wherein a band gap of the perovskite layer has a value changing along the first direction. Therefore, the solar cell can absorb a wide range of short-wavelength light as much as possible and thus improve photoelectric efficiency and current density. Further, a solar cell manufacturing method of the present invention can obtain uniform crystallization of a perovskite thin film through the processes of: coating a substrate with a first organic material layer; coating the organic material layer with an inorganic material layer; and coating the inorganic material layer with a second organic material layer or thermally treating the inorganic material layer in a second organic material atmosphere.

WO 2019/039762 A1



LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

(57) 요약서 :본 발명은 페로브스 카이트 흡수층의 밴드 % 을 설계한 태양전지와 상기 페로브스 카이트 흡수층의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 태양전지는, 기판; 상기 기판의 제1 방향의 제1 면 상에 위치하는 페로브스 카이트 층을 포함하며; 상기 페로브스 카이트 층의 밴드 % 은 제1 방향에 따라 변화하는 값을 가지는 것;을 특징으로 하며 넓은 영역의 단파장 빛을 최대로 흡수할 수 있게 되어, 광전 효율 및 전류 밀도를 개선시킬 수 있는 효과가 있다. 또한 본 발명의 태양전지 제조 방법은 기판 위에 제1 유기물 층을 코팅하는 공정; 상기 유기물 층 상에 무기물 층을 코팅하는 공정; 상기 무기물 층 상에 제2 유기물 층을 코팅하거나 제2 유기물 분위기에서 열처리하는 공정;을 통해 페로브스 카이트 박막의 균일한 결정화를 얻을 수 있는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 태양전지 및 태양전지의 제조 방법

#### 기술분야

[1] 본 발명은 페로브스카이트 흡수층을 포함하는 태양전지에서 상기 페로브스 카이트 흡수층의 밴드갭을 설계한 태양전지와 상기 페로브스 카이트 흡수층의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

[2] 결정질 실리콘(crystalline silicon; c-Si) 태양전지는 대표적인 단일접합(single junction) 태양전지로서 현재 상업적 태양전지로 널리 사용되고 있다.

[3] 그러나 결정질 실리콘 태양전지는 제조 원가가 높고, 이론적 변환 효율의 한계가 약 32%로 매우 낮기 때문에 이로 인해 실질적인 광전 변환 효율도 낮다는 단점을 가진다.

[4] 이러한 결정질 실리콘 태양전지의 단점을 극복할 수 있는 새로운 태양전지로 주목 받는 것이 페로브스카이트 태양전지와 서로 다른 밴드  $\frac{3}{4}$ 을 가지는 흡수층을 포함하는 단일 접합 태양전지를 연결하여 하나의 태양전지로 구성한 텐덤 태양전지이다.

[5] 먼저 페로브스 카이트 태양전지는 유무기 페로브스 카이트 결정을 광흡수층으로 사용하는 태양전지이다. 이 페로브스 카이트는 이론적 변환 효율의 한계가 약 66%로 다른 태양전지에 비해 높을 뿐만 아니라 제조 공정이 쉽고 원가가 낮아 경제성을 가진다는 장점이 있다.

[6] 도 1은 텐덤 태양전지 가운데 일반적인 형태인 2-단자 텐덤 태양전지의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.

[7] 도 1을 참조하면, 텐덤 태양전지는 상대적으로 큰 밴드갭을 갖는 흡수층을 포함하는 단일접합 태양전지와 상대적으로 밴드갭이 작은 흡수층을 포함하는 단일접합 태양전지가 중간층 ("터널 접합층", "접합층", 또는 "inter-layer"라고도 한다)을 매개로 하여 터널 접합된다.

[8] 이 중, 상대적으로 큰 밴드갭을 가지는 흡수층을 포함하는 단일접합 태양전지를 페로브스카이트(perovskite) 태양전지로 사용하는 페로브스 카이트/결정질 실리콘 텐덤 태양전지는 30% 이상의 높은 광전 효율을 달성할 수 있어 많은 주목을 받고 있다.

[9] 종래의 페로브스 카이트 태양전지와 상기 페로브스 카이트 태양전지를 상대적으로 큰 밴드갭을 가지는 단일접합 태양전지로 사용한 텐덤 태양전지는 모두 하나의 밴드  $\frac{3}{4}$ 을 가지는 페로브스 카이트 흡수층을 이용한다.

[10] 일반적으로 태양광선은 파장에 따라 침투되는 깊이가 변화한다. 종래의 페로브스 카이트 태양전지 및 이를 이용한 텐덤 태양전지에서는, 수광면에서의 깊이가 변화함에 따른 다양한 파장의 태양광선이 아닌 어느 제한된 파장의

태양광선만을 흡수 한다. 따라서 종래의 페로브스카 이트 태양전지 및 이를 이용한 텐덤 태양전지는 전류 밀도 개선에 있어 한계를 가질 수 밖에 없다.

[11] 또 한 페로브스 카 이트 태양전지는 페로브 스카이 트 광흡수층이 정공수송층 및/또는 전자수 송층과 같은 전하수 송층과 접합된다. 이러한 층들 간의 전기적 접합에는 각 물질들이 가지는 일함수 및 에너지 밴드 엘라인 먼트를 고려해야 한다. 그러나 종래의 페로브스 카 이트 태양전지 및 이를 이용한 텐덤 태양전지에서는 페로브스카 이트 흡수층의 밴드갭이 하나의 값으로 결정되어 있으므로, 전하추출이 어려워져서 전기적 특성이 떨어지는 단점이 있다.

[12] 한편 종래의 페로브 스카이 트 태양전지의 페로브스 카 이트 흡수층은 먼저 단일 용액 코팅 방법을 이용하여 단일 코팅층을 형성한 후 페로브스 카 이트 박막으로 전환시키는 방법을 이용하여 제조될 수 있었다. 그러나 단일 코팅 방식은 페로브스 카 이트 박막이 불균일하고 큰 기공들이 발생한다는 문제점이 있다.

[13] 상기의 단일 코팅 방법을 개선하고자, 먼저 무기물 층을 코팅한 후 상기 무기물 층을 유기물 분위기에서 열처리를 진행하여 페로브스카 이트 박막으로 전환시켜서 형성하는 방법이 개발되었다.

[14] 그런데 유기물 분위기 하의 열처리 공정은 상기 유기물이 무기물 층과 반응하여 페로브스 카 이트 결정으로 전환하는데 있어 결정속도의 제어가 어려워서 그 결과 균일한 결정화가 매우 힘든 근본적인 단점이 있다. 그로 인해 종래의 페로브스 카 이트 흡수층은 페로브스카 이트의 결정화가 주로 무기물 층 표면에만 일어날 가능성 이 높아져서 결국 최종 태양전지의 특성 및 신뢰성 확보에 문제가 있다.

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

[15] 본 발명은 태양전지에 있어서 페로브스 카 이트 광흡수층의 밴드갭이 두께에 걸쳐 동일하지 않고 변화하는 값을 가지는 페로브스 카 이트 태양전지 및 이를 이용한 텐덤 태양전지를 제공함으로써, 태양전지의 광전변환효율과 전류 밀도가 개선되고 전하추출이 용이하게 되는 것을 목적으로 한다.

[16] 또 한 본 발명은 페로브스 카 이트 박막의 균일한 결정화를 얻을 수 있는 제조 방법을 제공함으로써 페로브스 카 이트 태양전지 및 이를 이용한 텐덤 태양전지의 광변환효율과 신뢰성이 향상되는 것을 목적으로 한다.

#### 과제 해결 수단

[17] 넓은 범위의 밴드갭을 가지는 페로브 스카이 트 흡수층을 형성하여 넓은 파장 범위의 태양광선을 최대로 흡수함으로써 광전변환효율과 전류 밀도가 개선되고 전하추출이 용이한 태양전지를 제공하기 위해, 본 발명의 일측면에 따르면, 기판; 상기 기판의 제1방향의 제1면 상에 위치하는 페로브스 카 이트 층을 포함하며; 상기 페로브스카이 트 층의 밴드갭은 제1방향에 따라 변화하는 값을 가지는 것을 특징으로 하는 태양전지가 제공될 수 있다.

- [18] 페로브 스카이 트 흡수층으로 균일한 전환을 확보하며 넓은 범위의 밴드갭을 가지는 페로브스카 이트 흡수층을 형성함으로써 태양전지의 광전 변환 효율과 신뢰성을 향상 시킬 수 있는 제조 방법을 제공하기 위해, 본 발명의 일 측면에 따르면, 기판 위에 제1 유기물 층을 코팅하는 공정; 상기 유기물 층 상에 무기물 층을 코팅하는 공정; 상기 무기물 층 상에 제2 유기물 층을 코팅하는 공정; 열처리하여 페로브 스카이 트 층을 형성하는 공정;을 포함하는 태양전지의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [19] 페로브 스카이 트 흡수층으로 균일한 전환을 확보하며 넓은 범위의 밴드갭을 가지는 페로브스카 이트 흡수층을 형성함으로써 태양전지의 광전 변환 효율과 신뢰성을 향상 시킬 수 있는 제조 방법을 제공하기 위해, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 기판 위에 제1 유기물 층을 코팅하는 공정; 상기 유기물 층 상에 무기물 층을 코팅하는 공정; 제2 유기물 증기(vapor) 분위기 하에서 열처리하여 페로브스 카 이트 층을 형성하는 공정;을 포함하는 태양전지의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- 발명의 효과**
- [20] 본 발명에 따르면 페로브스 카 이트 흡수층의 밴드갭이 하나의 고정된 값을 가지는 것이 아니라 상기 페로브스 카 이트 흡수층의 두께에 따라 밴드갭이 변화하는 값을 가지는 페로브스카 이트 태양전지 및/또는 이를 포함하는 텐덤 태양전지가 얻어질 수 있다.
- [21] 이를 통해 서로 다른 넓은 범위의 밴드갭 (wide band gap)을 가지는 페로브스카 이트 흡수층이 형성되어 상기 흡수층은 넓은 파장 영역에서 태양광선을 최대로 흡수할 수 있다. 그 결과 태양전지의 광전 효율 및 전류 밀도가 개선될 수 있다.
- [22] 또한 페로브스카이 트 흡수층의 두께 방향으로 원하는 밴드 갭의 설계가 가능하게 되어, 상기 흡수층 양쪽으로 전기적으로 접하는 전하 수송층 들과의 밴드갭 엘라인먼트 (alignment) 가 조절될 수 있게 된다. 이로 인해 밴드 갭 엘라인먼트가 최적화되어 전자-홀 수송이 원활하게 이루어 질 수 있어, 태양전지 내의 전하 분리에 있어 유리한 효과가 확보될 수 있다.
- [23] 한편 본 발명에서의 페로브스 카 이트 박막의 전구체로써 유기물 층을 코팅한 후 무기물 층을 코팅하는 제조 방법은 페로브스 카 이트 박막의 균일한 결정화를 얻을 수 있다.
- [24] 본 발명의 제조 방법이 가지는 균일한 결정화는 대면적 태양전지의 제조에 있어 양산에 더욱 적합한 공정기술을 확립할 수 있다. 본 발명의 제조 방법은 균일한 결정화를 통해 결정화에 필요한 제조 공정 시간을 단축 시킬 수 있고, 이를 통해 제조 단가를 낮추고 제조 공정성을 더욱 향상 시킬 수 있다.
- [25] 더 나아가 본 발명의 제조 방법은 페로브스카이 트 박막의 균일한 결정화를 통해 태양전지 구조적 측면에서 높은 광전 변환 효율을 확보할 수 있고 구조적

안정화도 향상시킬 수 있다. 이를 통해 본 발명의 제조 방법은 대면적 태양전지의 균일성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 태양전지의 신뢰성도 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 일반적인 텐덤 태양전지를 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [27] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 페로브스카이트 태양전지를 나타낸 단면도이다.
- [28] 도 3은 I와 Br의 비율에 따른 FA계 페로브스카이트 흡수층의 밴드갭을 시뮬레이션 한 도면이다.
- [29] 도 4는 수광면으로 부터의 깊이에 따른, FA계 페로브스카이트 흡수층의 밴드갭과 I/Br의 비율의 다양한 변화를 도시한 도면이다.
- [30] 도 5는 본 발명의 다른 실시예에 따른 텐덤 태양전지를 나타낸 단면도이다.
- [31] 도 6 내지 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 텐덤 태양전지의 제조 방법을 나타낸 공정 단면도이다.
- [32] 도 14는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 막과 종래예에 따라 제조된 페로브스카이트 막의 시간에 따른 변화를 나타낸 도면이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [33] 이하, 본원에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 태양전지와 이를 제조하는 방법을 상세히 설명하기로 한다.
- [34] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.
- [35] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 붙이도록 한다. 또한, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 각 도면의 구성요소들에 참조부호를 부가함에 있어서, 동일한 구성요소들에 대해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 부호를 가질 수 있다. 또한, 본 발명을 설명함에 있어, 관련된 공지 구성 또는 기능에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 수 있다.
- [36] 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질, 차례, 순서 또는 개수 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 또는 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 다른 구성 요소가

"개재"되거나, 각 구성 요소가 다른 구성 요소를 통해 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

- [37] 또한, 본 발명을 구현함에 있어서 설명의 편의를 위하여 구성요소를 세분화하여 설명할 수 있으나, 이들 구성요소가 하나의 장치 또는 모듈 내에 구현될 수도 있고, 혹은 하나의 구성요소가 다수의 장치 또는 모듈들에 나뉘어져서 구현될 수도 있다.
- [38] 도 2는 본 발명의 하나의 실시 예에 따른 페로브스 카이트 태양전지를 나타낸 단면도이다. 여기서 (a)는 보통(normal)의 적층 구조를 가지는 페로브스 카이트 태양전지이고, (b)는 반전된(inverted) 적층 구조를 가지는 페로브스 카이트 태양전지이다.
- [39] 본 발명에서의 태양전지 제조 방법은 보통의 페로브스카이트 태양전지 및 반전된 페로브스카이트 태양전지 모두에 적용 가능하다.
- [40] 본 발명의 실시 예에 따른 보통의 페로브스 카이트 태양전지(120)는 유리기판(121); 상기 유리기판(121) 상에 위치하는 투명전극(122); 상기 투명전극(122) 상에 위치하는 전자 전달층(123); 상기 전자 전달층(123) 상에 위치하는 페로브스카이트층(124); 상기 페로브스카이트층(124) 상에 위치하는 정공 전달층(125); 및 상기 정공 전달층(125) 상에 위치하는 전극(127)을 포함하는 페로브스 카이트 태양전지(120)이다.
- [41] 한편, 본 발명의 다른 실시 예에 따른 반전된 페로브스카이트 태양전지(220)는 유리기판(221); 상기 유리기판(221) 상에 위치하는 투명전극(222); 상기 투명전극(222) 상에 위치하는 정공 전달층(225); 상기 정공 전달층(225) 상에 위치하는 페로브스카이트층(224); 상기 페로브스카이트층(224) 상에 위치하는 전자 전달층(223); 및 상기 전자 전달층(223) 상에 위치하는 전극(227)을 포함하는 페로브스 카이트 태양전지(220)의 구조를 가진다.
- [42] 본 발명에서의 기판은 유리 또는 신축성 있는(flexible) 고분자 기판이 바람직하다. 한편, 본 발명에서의 기판은 결정질 실리콘(Si)일 수도 있다. 그러나 결정질 실리콘 기판을 사용하는 경우에는, 페로브스 카이트 태양전지 구조를 형성하기 이전에 실리콘 태양전지가 형성되는 것이 보다 바람직하다.
- [43] 다음으로, 보통의 페로브스 카이트 태양전지를 기준으로, 본 발명에서의 상기 전자 전달층(123)은 페로브스 카이트층(124)에서 광전 변환된 전자를 태양전지 내의 다른 구성요소(예를 들면 도전성 구조물)로 전달해 주는 역할을 수행한다.
- [44] 이 때 전자 전달층(123)은 전자 전도성 유기물 층, 전자 전도성 무기물 층 또는 실리콘(Si)을 포함한 층 중 하나 이상으로 형성될 수 있다.
- [45] 전자 전도성 유기물은 통상의 태양전지에서 n형 반도체로 사용되는 유기물일 수 있다. 구체적이며 비 한정적인 일 예로, 전자 전도성 유기물은 폴리렌( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{95}$ ), PCBM([6,6]-phenyl-C61butyric acid methyl ester) 및 C71-PCBM, C84-PCBM, PC70BM([6,6]-phenyl C70-butyric acid methyl ester)을 포함하는 줄리렌-유도체 (Fulleren-derivative), PBI(polybenzimidazole),

PTCBI(3,4,9,10-perylenetetracarboxylic bisbenzimidazole), F4-TCNQ(tetrauorotetracyanoquinodimethane) 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [46] 전자 전도성 무기물은 통상의 양자점 기반 태양전지 또는 염료 감응형 태양전지에서, 전자 전달을 위해 통상적으로 사용되는 금속산화물을 수 있다. 구체적이며 비한정적인 일 예로, 금속산화물은 Ti산화물, Zn산화물, In산화물, Sn산화물, W산화물, Nb산화물, Mo산화물, Mg산화물, Ba산화물, Zr산화물, Sr산화물, Yr산화물, La산화물, V산화물, A1산화물, Y산화물, Sc산화물, Sm산화물, Ga산화물, In산화물 및 SrTi산화물에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질을 들 수 있으며, 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체(composite)를 들 수 있다.
- [47] 한편 실리콘(Si)을 포함하는 층으로 이루어진 전자전달층은, 보다 구체적으로, 비정질 실리콘(n-a-Si), 비정질 실리콘 산화물(n-a-SiO), 비정질 실리콘 질화물(n-a-SiN), 비정질 실리콘 탄화물(n-a-SiC), 비정질 실리콘 산질화물(n-a-SiON), 비정질 실리콘 탄질화물(n-a-SiCN), 비정질 실리콘 게르마늄(n-a-SiGe), 마이크로결정 실리콘(n-uc-Si), 마이크로결정 실리콘 산화물(n-uc-SiO), 마이크로결정 실리콘 탄화물(n-uc-SiC), 마이크로결정 실리콘 질화물(n-uc-SiN), 마이크로결정 실리콘 게르마늄(n-uc-SiGe) 중 하나 또는 둘 이상을 포함하는 재료로 이루어진다.
- [48] 또 한 본 발명 실시예의 보통(normal)의 페로브스카이트 태양전지는 상기 전자전달층(123)과 상기 페로브스카이트층(124) 사이에서 전자 전달 특성을 개선하고, 전자전달층(123)과 페로브스카이트층(124)의 서로 다른 성분 및 결정구조 차이로 인한 계면에서의 결함을 최소화하는 기능을 수행할 수 있도록 버퍼층(123')을 추가할 수 있다. 더 나아가 만일 상기 전자전달층(123)이 전자전달의 기능을 충분히 수행하지 못하게 되더라도, 상기 버퍼층(123') 단독으로도 어느 정도는 전자전달층의 기능을 수행할 수도 있다.
- [49] 이를 위해 본 발명에서의 상기 버퍼층(123')은  $TiO_x$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdS$ ,  $PCBM$ ,  $C_{60}$  중 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.
- [50] 또 한 상기 버퍼층(123')의 두께는 20nm 이하가 바람직하다. 상기 버퍼층(123')의 두께가 20nm를 초과하게 되면, 지나치게 두꺼운 두께로 인해 정공의 전달 손실이 발생할 수 있기 때문이다. 반면, 상기 두께의 하한치는 버퍼층(123')이 안정적으로 형성되는 한 특별히 규정할 필요는 없다.
- [51] 다음으로 본 발명의 보통의 페로브스카이트 태양전지는 페로브스카이트(흡수)층을 포함한다.
- [52] 본 발명에서의 페로브스카이트층은 MA(Methylammonium) 성분 또는 FA(Formamidinium) 성분을 포함한다. 보다 구체적으로  $ABX_3$ 로 대표되는 페로브스카이트 흡수층에서, A는 +1가의  $C_{1-20}$ 의 알킬기, 아민기 치환된 알킬기, 유기 아미디늄 또는 알칼리 금속 중 하나 또는 둘 이상을 포함하고, B는  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$  중 하나 또는 둘

이상을 포함하고 X는 P, Cl, Br, Γ 중 하나 이상을 포함 한다.

- [53] 특히 유기 아미디늄 중에 포름아미 디늄인 경우, A 성분 중 일부가 알칼리 금속, 그 중에서도 Cs, Rb가 포함되는 것이 보다 바람직 하다. 왜냐하면 FA 계 페로브스 카이트 흡수층은 MA 계 대비 고온 안정성이 보다 우수하다는 장점과 더불어, 특히 Cs 첨가로 인해 원하지 않는 델타(δ)상 FA 계 화합물의 생성을 억제할 수 있기 때문이다.
- [54] 현재까지 대표적인 페로브스 카이트 (흡수)층으로 사용되는 MA(Methylammonium)PbI<sub>3</sub>의 밴드 갭은 약 (1.55~1.6)eV인 것으로 알려져 있다. 반면 또 다른 페로브스카이트 흡수층으로 사용하는 FA 계의 밴드 갭은 상기 MA 계열의 밴드 갭보다 더 작은 것으로 알려져 있다. 일례로, FAPbI<sub>3</sub>의 밴드 갭은 약 1.45eV이다.
- [55] 한편 Br의 첨가는 FA 계 페로브스카이트 흡수층의 밴드 갭을 기존 MA 계 페로브스 카이트 흡수층의 밴드 ¼과 유사한 정도로 크게 할 수 있다.
- [56] 도 3은 ABX<sub>3</sub>의 페로브스 카이트 흡수층에서 I와 Br의 비율에 따른 FA 계 페로브스카이트 흡수층의 밴드갭을 시뮬레이션 한 결과이다. I로만 이루어진 FA 계 페로브스카이트 흡수층은 약 1.6 eV의 밴드갭 에너지를 가지는 반면 Br으로만 이루어진 FA 계 페로브스카이트 흡수층은 2.2 eV 이상의 밴드갭 에너지를 가짐을 도 3은 나타내고 있다.
- [57] 이에 더하여, 도 3은 더욱 중요한 정보를 제공한다.
- [58] 도 3은 I와 Br을 포함하는 FA 계 페로브스카이트 흡수층의 밴드갭 에너지가 I와 Br의 비에 따라 연속적으로 변화하게 됨을 나타내고 있다. 다시 말하면 I와 Br을 포함하는 FA 계 페로브스 카이트 흡수층은 하나의 고정된 값의 밴드 ¼을 가지는 것이 아니라 I와 Br의 비율을 조절함으로써 원하는 설계된 밴드갭을 가질 수 있음을 의미한다.
- [59] 밴드 갭 에너지가 높은 페로브스카이트 흡수층을 가지는 태양전지 는 기존 실리콘 태양전지 대비 단파장의 빛을 고밴드 갭 페로브스카이트층이 흡수함으로써 광자 에너지와 밴드 갭과의 차이로 생기는 열적 손실을 줄여 높은 전압을 발생시킬 수 있다. 그로 인해 종국적으로는 태양전지의 효율이 높아지게 된다.
- [60] 본 발명에서는 상기 페로브스카이트 (흡수)층을 형성하기 위해 먼저 상기 AX의 성분을 가지는 제1유기물 층이 형성된다. 보다 구체적으로 X의 성분으로 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>를 중 하나 또는 둘 이상이 혼합된 제1조성의 AX를 제1유기물 층으로 형성한다.
- [61] 상기 제1유기물 층은 유기물 층을 형성하는데 통상적으로 이용되는 용액법(예를 들면, 스픈 코팅법, 딥 코팅법, 스프레이법, 플레이팅 스픈 코팅법, 스롯 다이(slot die)법, 인쇄(printing) 법 등)뿐만 아니라 열 증착법, 스퍼터링, 화학기상 증착법 등과 같은 물리적 증착법 또는 화학적 증착법도 이용할 수 있다.
- [62] 본 발명에서와 같이 페로브스 카이트 (흡수)층을 형성하기 위해 유기물 층이

무 기물 층보다 먼저 코팅되면, 종래의 무 기물 층을 먼저 코팅하는 방법 대비, 페로브스 카이트 층의 결정화에 있어 다음과 같은 유리한 면들이 있다.

- [63] 무 기물 층을 먼저 코팅하는 종래의 방법에서는, 먼저 형성된 무 기물 코팅 위에 유기물 코팅 또는 유기물 분위기에서의 열처리를 수행하여 상기 코팅층(들)이 페로브스 카이트 구조로 변환된다. 구체적으로 페로브스 카이트 구조로 변환 시 유기물이 먼저 형성된 무 기물 층 내로 확산되어 유기물과 무 기물이 상호 반응하면서 페로브스카이트 상 변환이 이루어진다.
- [64] 그런데 확산 반응에 있어서 확산거리와 확산계수 및 시간에 대해 비례관계에 있으므로 ( $\text{확산 거리} = (\text{확산 계수} * \text{시간})^{1/2}$ ), 일반적인 열처리 조건에서는 페로브스카이트로의 변환이 전체적으로 균일하게 일어나기 어렵다. 그 결과 유기물과 직접 접촉하는 무기물 일부는 페로브스 카이트 상으로 변환되지만, 유기물과 직접 접촉하지 않는 무기물의 일부는 여전히 무기물 층으로만 존재할 뿐 페로브스 카이트 상으로 변환되지 않게 된다. 그 결과 페로브스 카이트 상으로 변환되지 못한 무기물 층들로 인해 태양전지의 광변환 효율은 저하되게 된다.
- [65] 한편 이와 같은 불균일한 상 변환을 해결하기 위한 방법들로는 열처리 시간을 충분히 길게 하거나 또는 열처리 온도를 높일 수도 있을 것이다.
- [66] 그러나 열처리 시간이 길게 되면, 페로브스카이트 상 고유의 낮은 열적 안정성으로 인해 유기물과 접촉하여 이미 페로브스 카이트 상으로 변환된 영역에서 다시 페로브스카이트 상의 무기물로의 분리가 발생한다. 그 결과 무기물 층의 페로브스카이트 상으로의 상 변환이 불균일하게 발생되어 태양전지의 광변환 효율은 저하되게 된다.
- [67] 열처리 온도를 높이는 방법도 효과적이지 못하다. 일반적으로 페로브스 카이트 상이 안정적으로 유지되는 최고 온도는 약 200°C 정도로 알려져 있다. 따라서 열처리 온도의 증가는 오히려 변환된 페로브스카이트 상의 분해를 초래한다.
- [68] 이에 반해 본 발명은 상기 제1유기물 층 위에 후속 무기물 층을 코팅하며 그 위에 다시 유기물 층을 코팅하거나 유기물 분위기에서 열처리를 함으로써, 무기물 층이 상부 및 하부에서 모두 유기물 층과 직접적으로 맞닿아 있게 된다. 이로 인해 본 발명에서의 상기 무기물 층은 상부 및 하부에서 페로브스 카이트 상으로의 상 변환이 더욱 균일하게 발생하게 된다.
- [69] 다음으로 필요에 따라 상기 제1유기물 층을 건조시 키기 위한 건조공정이 수행된다. 상기 건조공정은 용액공정을 통해 상기 제1유기물 층을 형성하는 경우 더욱 바람직하다. 왜냐하면 용액공정을 이용하는 경우 균일한 코팅을 위해 용매를 이용하고 상기 용매의 건조를 위해서는 건조공정이 필요하기 때문이다.
- [70] 상기 건조는 상온  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1~30분간 수행된다.
- [71] 건조 온도가 상온보다 낮거나 1분 이하일 경우 유기물 층 형성에 사용되는 용매(예를 들면 프로판을 등)의 건조가 불완전해진다. 반면, 건조 온도가  $100^{\circ}\text{C}$ 를 초과하거나 30분 이상일 경우 AX 성분의 유기물 층의 조성이 변화하거나 증발하여, 후속 무기물 층과의 반응을 통한 페로브스 카이트 막의 전환이

불완전 해지는 문제가 있다.

- [72] 상기 제1 유기물 층이 형성된 후, 다음으로 상기 제1 유기물 층 상에 BX<sub>2</sub> 성분을 가지는 무기물 층이 코팅된다. 여기서 B는 Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Ge<sup>2+</sup>, Yb<sup>2+</sup>, Eu<sup>2+</sup> 중 하나 또는 둘 이상을 포함하고 X는 F, Cl, Br, I- 중 하나 이상을 포함한다.
- [73] 본 발명에서의 상기 무기물 층은 용액법(예를 들면, 스피너팅법, 딥 코팅법, 스프레이법, 플레이팅 스피너팅법, 슬롯 다이(slot die) 법, 인쇄(printing) 법 등)뿐만 아니라 열증착법, 스퍼터링, 화학기상증착법 등과 같은 물리적 증착법 또는 화학적 증착법을 이용하여 형성될 수 있다. 다만, 본 발명에서의 무기물 층은 물리적 증착법 또는 화학적 증착법이 보다 바람직하다. 왜냐하면 물리적 증착법 또는 화학적 증착법은 별도의 건조공정 없이도 후속 공정이 가능하고, 레벨링 특성이 우수하여 평평한 표면을 형성하려는 경향이 강한 용액공정과는 달리 아래 층의 형상과 등각(conformal)의 무기물 층을 코팅할 수 있으므로 반사율을 높일 수 있는 텍스쳐 구조 형성에 보다 유리하기 때문이다.
- [74] 일례로 씨, PbI<sub>2</sub> 또는 PbBr<sub>2</sub> 성분의 무기물 층이 스퍼터링 공정을 통해서도 제조될 수 있다. 이 경우 스퍼터링 공정은, PbI<sub>2</sub> 또는 PbBr<sub>2</sub> 성분의 타겟을 이용하여 Ar, He 또는 Ne의 불활성 기체의 0.1~20mTorr의 압력과 100-300W의 전력 조건에서 증착되고, 이 때 기판의 온도는 상온~100°C로 유지된다. 또한 상기 무기물 층의 형성용 타겟의 성분이 금속이 아니므로, 고주파(Radio frequency)를 사용하는 RF 스퍼터링이 사용된다.
- [75] 이때 기체의 압력이 1mTorr 이하인 경우, 스퍼터링된 입자가 기판까지 도달하는데 불활성 기체와의 충돌이 적고 그 결과 기판으로 들어오는 증착성분 입자의 속도와 운동에너지가 지나치게 커지므로 다공성 막이 형성되기 어렵다. 반대로 기체의 압력이 20mTorr 보다 커질 경우, 스퍼터링된 입자가 불활성 기체와의 잦은 충돌로 인해 직진하지 못하고 심한 경우 산란되므로 그 결과 무기물 층의 막질은 다공성이나 증착속도(성막속도)가 지나치게 느리다는 문제점이 있다.
- [76] 또한 전력이 100W 이하인 경우, 스퍼터링된 입자의 속도 및 운동에너지가 지나치게 작아서 다공성 막은 얻어지나 증착속도가 지나치게 느리다는 단점이 있다. 이와는 반대로 전력이 300W 이상인 경우, 스퍼터링된 입자의 속도와 운동에너지가 너무 커서 다공성 막이 형성되기 어렵다는 문제가 있다.
- [77] 한편 기판의 온도는 가급적 낮을수록 좋다. 만일 기판의 온도가 100°C보다 높은 경우, 기판 위의 스퍼터링된 입자가 다음 후속 스퍼터링 입자가 기판에 도착하기 전에 열에너지를 충분히 공급받아 안정한 자리로 이동할 수 있을 정도의 이동도(mobility)를 가진다. 따라서 기판의 온도가 높은 경우 다공성 막이 형성되기 어렵다.
- [78] 본 발명에서의 형성된 무기물 층은 바람직하게는 50nm~100nm, 보다 바람직하게는 50~500nm 두께를 가진다.

[79] 만일 무기물 층의 두께가 50nm보다 얇은 경우, 광흡수 경로가 짧아 입사되는 광을 충분히 흡수할 수 없어 광의 대부분이 투과되므로 광 손실이 큰 문제가 있다. 반면 무기물 층의 두께가 500nm보다 두꺼운 경우, 기생 흡수(parasitic absorption)의 증가와 공정시간이 지나치게 증가하는 등의 문제점이 있다.

[80] 한편 상기 무기물 층은 가급적 다공성 막인 것이 바람직하다. 왜냐하면 후속 열처리를 통해 페로브스 카이트 층을 형성하기 위해서는, 상기 무기물 층과 인접하는 유기물 층이 다공성 무기질 층의 기공을 통해 무기물 층 내부로 쉽게 이동할 수 있는 것이 바람직하기 때문이다.

[81] 이 때 상기 무기물 층은 10~50부피%의 기공도를 가지는 것이 바람직하다. 기공도가 10%보다 낮은 경우, 박막이 너무 치밀하여 후속 유기물 층과의 반응이 너무 느리거나 완료되지 못하여 최종 페로브스카이트 층의 형성이 어려워진다. 반대로 박막의 기공도가 50%보다 커질 경우, 기판과 페로브스카이트 층과의 계면에서 계면 결함과 보이드(void)가 발생할 가능성이 높아진다.

[82] 다음으로 상기 무기물 층이 형성된 후 그 위에 또 다시 제2 유기물 층이 코팅될 수 있다.

[83] 또한, 이와는 달리 상기 제1 유기물 층 및 무기물 층을 코팅한 후 제2 유기물 층 성분의 증기상(vapor) 분위기에서 후속 열처리 공정이 수행될 수도 있다.

[84] 이 때 상기 제2 유기물 층은 AX'이라는 제2 조성을 가지며, 상기 제2 조성은 제1 유기물 층의 AX라는 제1 조성과는 서로 다른 성분 및/또는 조성을 가진 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로, 제2 유기물 층은 X'으로 P, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>를 중하나 또는 둘 이상이 혼합된 AX'이라는 제2 조성을 가지며, AX라는 제1 조성을 가지는 제1 유기물 층과는 음이온의 성분 및/또는 조성 범위가 서로 다른 것을 특징으로 한다.

[85] 일반적으로 파장이 길수록 태양 전자로의 태양광선의 침투가 더 두꺼운 깊이까지 가능하다. 따라서 수광면으로부터 깊이가 깊어질수록 페로브스 카이트 층의 밴드갭이 점점 줄어드는 것이 더 넓은 파장대의 영역의 빛을 흡수할 수 있게 되는 장점을 가질 수 있게 된다. 예를 들면, 수광면과 가까운 쪽의 페로브스 카이트 층은 밴드갭이 더 큰 조성의 페로브스카이트를 선택하고, 수광면의 반대쪽(기판쪽)의 페로브스카이트 층은 밴드갭이 더 작은 조성의 페로브스카이트를 가짐으로써, 보다 넓은 파장대의 태양광선이 흡수될 수 있다.

[86] 본 발명에서의 FA계 페로브스카이트 흡수층은 FA<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>PbBr<sub>y</sub>I<sub>3-y</sub>(단, 여기서 0 = x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 3이다)인 것이 보다 바람직하다. 왜냐하면 앞의 도 3에서와 같이, 상기 조성의 FA계 페로브스카이트 흡수층은 MA계 페로브스 카이트 흡수층과는 달리 X 또는 X'으로 표시되는 음이온에서의 I/Br의 비율이 감소할수록 밴드갭이 커지는 효과를 가지기 때문이다. 이와 더불어, 상기 조성의 FA계 페로브스 카이트 흡수층은 양이온 자체는 동일하기 때문에 페로브스 카이트 흡수층 내의 추가적인 결함(defect)의 생성 가능성을 낮추어 그 결과 페로브스카이트 흡수층의 결정화와 막 품질에 있어 보다 유리하기

때문이다.

- [87] 한편 본 발명에서의 제2 유기막 층은 제1 유기막 층과 조성뿐만 아니라 제조 공정도 달리하여 형성할 수 있다.
- [88] 예를 들면, 제1 유기막 층은 용액공정으로 형성된 후 제1 유기막 층과 성분 및/또는 조성이 다른 제2 유기막 층은 물리기상증착 공정 또는 화학기상증착 공정을 이용하여 제조될 수 있다. 특히 상기 무기물 층이 물리기상증착 공정 또는 화학기상증착 공정을 이용하는 경우, 공정의 연속성 측면에서 제2 유기막 층도 인라인 (in-line) 으로 동일한 공정을 이용하는 것이 보다 바람직 하다.
- [89] 이와 같이 제2 유기물 층이 형성된 후에 페로브스카 이트 층으로 결정화를 시키기 위해, 본 발명은 열처리 공정을 추가로 포함한다. 본 발명에서의 열처리 공정은 50~250 °C에서 1~30동 안 유지하는 것을 포함한다.
- [90] 이와는 달리 본 발명은, 제2 유기막 층을 형성하는 공정을 이용하지 않고, 제2 유기물 증기(vapor) 분위기 하에서 열처리하여 페로브스카이트 층을 형성하는 공정을 포함할 수도 있다.
- [91] 이 때 상기 제2 유기물 증기는, 제2 유기물 층에서와 같이, 제1 유기물 층과 서로 다른 성분 및/또는 조성을 포함할 수 있다. 예를 들면, 일반적으로 파장이 길수록 페로브스카 이트 층으로의 태양광선의 침투가 더 깊은 깊이까지 가능하므로 페로브스카 이트 층의 조성은 깊이에 따라 변화될 수 있다. 구체적으로 전면(수광면)과 가까운 쪽의 페로브스카 이트 층은 밴드 갭이 더 큰 조성의 페로브스카 이트를 선택하고, 후면(수광면의 반대면)과 가까운 쪽의 페로브스카 이트 층은 밴드  $\frac{3}{4}$  이 더 작은 조성의 페로브스카 이트를 선택할 수 있다. 제2 유기물 증기의 조성에 대한 보다 자세한 설명은 앞서의 제2 유기물 층의 조성에 대한 설명 부분과 중복되므로 더 이상의 설명은 생략하기로 한다.
- [92] 한편 제2 유기물 증기(vapor) 분위기 하에서 열처리하여 페로브스카 이트 층을 형성하는 공정은 분위기 및 온도 제어를 위해 반응 챔버 및 기판 가열용 히터를 포함한 반응 용기를 이용하는 것이 보다 바람직 하다.
- [93] 상기 제2 유기물 증기 분위기 하에서 열처리하여 페로브스카 이트 층을 형성하는 공정은 상온~250 °C에서 1~30분 동안 유지하는 것을 포함한다.
- [94] 다만 앞에서의 제2 유기물 층을 형성한 후 열처리 하는 공정과 대비할 때, 제2 유기물 증기 분위기에서 열처리하는 공정에서는 공정시간을 보다 길게 하는 것이 바람직 하다. 왜냐하면 상기 제2 유기물 층은 이미 상기 무기물 층과 직접 맞닿아 있어 페로브스카 이트 결정화가 즉시 일어나는 반면, 제2 유기물 증기 분위기 하에서의 열처리는 제2 유기물 증기가 무기물 층과 접촉한 후 결정화 반응이 일어나기 때문이다.
- [95] 도 4는 본 발명에서 채택할 수 있는 수광면으로부터의 깊이에 따른 FA 계 페로브스카 이트 흡수층의 밴드갭과 I/Br 의 비율의 다양한 변화를 도시한 것이다.
- [96] 먼저 앞에서 빛의 침투 깊이에 대한 고찰에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에서는 수광면과 가까운 페로브스카 이트 흡수층에서는 I/Br 의 비가 낮고(Br 의 함량이

높고), 수광면의 반대면(기판쪽)과 가까운 페로브스카이트 흡수층에 서는  $\text{I}/\text{Br}$ 의 비가 높은( $\text{I}$ 의 함량이 높은) 것이 바람직 하다.

[97] 다만 FA계 페로브스카이트 흡수층의 깊이에 따른 밴드갭 ( $\text{I}/\text{Br}$ )의 변화 형태는 도 4에서와 같이 다양하게 조절이 가능하다. 구체적으로 페로브스카이트 흡수층의 깊이에 따른 밴드갭 ( $\text{I}/\text{Br}$ )의 변화 형태는 도 4의 (a) ~ (c)에서 도시된 바와 같이 연속적인 변화 형태를 가지거나 도 4의 (d)에서와 같이 양자화된 계단의 형태일 수도 있다.

[98] 이때 밴드갭이 연속적인 변화 형태를 가지는 FA계 페로브스카이트 흡수층은 다양한 방법으로 형성이 가능하다.

[99] 먼저 원하는  $n$ 개의 개수 만큼의 서로 다른 AX 조성을 가지는 유기물 층들이 제1 유기물 층부터 제 $n$  유기물 층까지 형성된다. 이 때, 상기 서로 다른 조성의  $n$ 개의 각각의 유기물 층들 사이에는  $\text{BX}_2$  조성의 무기물 층들이  $n-1$ 개 만큼 형성된다. 이 경우 필요에 따라 무기물 층들끼리의 X의 성분 및/또는 조성 범위도 서로 다를 수 있다. 다음으로 이렇게 연속적으로 형성된 유기물/무기물/유기물/무기물의 반복적이고 연속적인 적층 구조는 열처리를 통해 페로브스카이트 흡수층으로 변환된다. 다만 각각의 유기물 층들 또는 유기물 및 무기물 층들은 서로 성분 및/또는 조성 범위가 다르므로, 페로브스카이트 흡수층으로의 전환과 각각의 층들 사이의 서로 다른 조성 범위가 연속적으로 변화하게 하기 위해서는 열처리 온도 및/또는 시간의 조절이 필요하다. 특히 상기 각각의 유기물 층 및/또는 무기물 층들간의 서로 다른 조성 범위를 연속적으로 변화시키기 위해서는, 상온  $\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 5~60분 동안의 상대적으로 긴 유지시간을 가지는 것이 충분한 확산의 확보를 위해 반드시 필요하다. 다만 공정온도를  $250^\circ\text{C}$ 보다 높이는 것은 페로브스카이트 흡수층의 열적 안정성이 취약하기 때문에 바람직하지 않는다.

[100] 밴드갭이 연속적인 변화 형태를 가지는 FA계 페로브스카이트 흡수층은 이와는 다른 방법으로도 형성이 가능하다. 이 방법에서는 먼저 제1 유기물 층과 상기 제1 유기물 층상에 제1 무기물 층과 제2 유기물 층이 형성된 후, 상온  $\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 1~30분 동안 열처리를 통해 두께에 따라 서로 다른 조성을 가지는 페로브스카이트 흡수층이 형성된다. 상기 형성된 페로브스카이트 흡수층 위에 다시 제3 유기물 층과 제2 무기물 층 그리고 제4 유기물 층이 형성한 후, 상온  $\sim 250^\circ\text{C}$ 에서 1~30분 동안 열처리를 통해 두께에 따라 서로 다른 조성을 가지는 페로브스카이트 흡수층이 형성된다. 물론 제3 유기물 층보다 제2 무기물 층이 먼저 형성된 페로브스카이트 층 상에 위치된 후 그 위에 제3 유기물 층이 위치된 후 페로브스카이트 흡수층이 전환되어 형성될 수도 있다. 이와 같이 페로브스카이트 흡수층이  $n$ 번 반복 전환 형성되면, 이미 먼저 형성된 페로브스카이트 흡수층은 그 위에 형성되는 페로브스카이트 흡수층 형성을 위한 열처리에 여러 번 노출되게 된다. 복수 회의 열처리로 인해 이미 전환되어 형성된 페로브스카이트 층들 사이에서는 확산이 충분히 일어나서 그 결과 각각의 페로브스카이트 흡수층들의 조성이 연속적으로 변화하게 된다.

- [101] 밴드 갭이 연속 적인 변화 형태를 가지는 FA 계 페로브스카 이트 흡수층을 형성하기 위해 앞에서 예시된 방법들은 각각 고유의 장단점을 가진다.
- [102] 먼저 각각의 유기물 층들과 무기물 층들을 연속적으로 형성하는 방법은, 각각의 페로브스 카이트 층들을 전환 형성하는 방법 대비, 공정 시간이 줄어들어 생산성에 유리하고 페로브스 카이트 흡수층의 열적 퇴화를 회피할 가능성이 높다는 장점이 있다. 반면, 각각의 페로브 스카트 층들을 개별적으로 형성시키는 방법은, 이미 형성된 페로브스카이트 흡수층들 사이에서는 충분한 확산을 담보할 수 있어 그로 인해 페로브 스카이트 조성 및 밴드갭의 연속적인 변화를 확보하는데 보다 유리한 장점이 있다.
- [103] 한편, 도 4(d)와 같이 밴드갭이 양자화된 계단의 형태를 가지는 FA 계 페로브 스카이트 흡수층도, 밴드  $\frac{3}{4}$ 이 연속적인 형태를 가지는 흡수층을 형성하는 방법과 유사한 방법으로 형성될 수 있다.
- [104] 먼저 원하는  $n$ 개의 개수 만큼의 서로 다른 AX 조성을 가지는 유기물 층들이 제1 유기물 층부터 제 $n$  유기물 층까지 형성된다. 이 때, 상기 서로 다른 조성의  $n$ 개의 각각의 유기물 층들 사이에는 BX<sub>2</sub> 조성의 무기물 층들이  $n-1$ 개 만큼 형성된다. 이 경우 필요에 따라 무기물 층들끼리의 X의 성분 및/또는 조성 범위도 서로 다를 수 있다. 다음으로 이렇게 연속적으로 형성된 유기물/무기물/유기물/무기물의 반복적이고 연속적인 적층 구조는 열처리를 통해 페로브 스카이트 흡수층으로 변환된다. 다만 이 경우는 서로 다른 성분 및/또는 조성 범위를 가지는 각각의 유기물 층들 또는 유기물 및 무기물 층들이 조성이 상호 연속적일 정도까지는 확산되지 않으면서도 페로브스 카이트 흡수층으로의 전환만이 일어나도록 열처리 온도 및/또는 시간을 조절하는 것이 필요하다. 따라서 서로 다른 조성 범위를 연속적으로 변화시키지 않게 하기 위해, 열처리는 상온~250°C에서 1~30분 동안 유지하는 것이 바람직하다. 또한 공정온도는 페로브스 카이트 흡수층의 취약한 열적 안정성 때문에 250°C를 넘기지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [105] 한편 본 발명에서는 상기 페로브 스카이트 층이 형성된 후 정공전달층 (125)이 추가로 형성될 수 있다. 상기 정공전달층 (125)은 페로브스 카이트 층 (124)에서 광전 변환된 정공을 태양전지 내 다른 구성요소로 전달해주는 역할을 수행한다.
- [106] 이 때, 정공전달층 (125)은 정공전도성 유기물 층, 정공전도성 금속 산화물 또는 실리콘(Si)을 포함한 층에서 하나 이상의 층으로 형성될 수 있다.
- [107] 정공전도성 유기물은 통상의 염료 감응형 태양전지 또는 유기 태양전지에서 정공전달을 위해 통상적으로 사용되는 유기 정공전달물질이면 사용 가능하다. 구체적이며 비한정적인 일 예로, 정공전도성 유기물은 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리싸이오펜, 폴리-3,4-에틸렌다이옥시싸이오펜-폴리스타이렌설포네이트(PEDOT-PSS), 폴리-[비스(4-페닐)(2,4,6-트리메틸페닐)아민] (PTAA), 폴리아닐린-캄포설포산 (PANI-CSA), 펜타센 (pentacene), 쿠마린 6(coumarin 6,

3-(2-benzothiazolyl)-7-(diethylamino)coumarin, ZnPC(zinc phthalocyanine), CuPC(copper phthalocyanine), TiOPC(titanium oxide phthalocyanine), Spiro-MeOTAD(2,2',7,7'-tetrakis(N,N-p-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene), F 16CuPC(copper(II) 1,2,3,4,8,9,10,11, 15,16,17,18,22,23,24,25-hexadecafluoro- 29H,3 IH-phthalocyanine), SubPc(boron subphthalocyanine chloride) 및 N3(cis-di(thiocyanato)-bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acid)-mthenium(II)) 중에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 물질을 포함할 수 있다.

- [108] 한편 금 속 산화물은 Ni 산화물, Mo 산화물, V 산화물 등이 있다. 이때, 정공 전달층 (123)은 필요에 따라  $\eta$ 형 또는  $\rho$ 형 도펀트를 더 포함할 수 있다.
- [109] 본 발명에서의 실리콘(Si)을 포함하는 정공전달층은, 보다 구체적으로, 비정질 실리콘(p-a-Si), 비정질 실리콘 산화물(p-a-SiO), 비정질 실리콘 질화물(p-a-SiN), 비정질 실리콘 탄화물(p-a-SiC), 비정질 실리콘 산질화물(p-a-SiON), 비정질 실리콘 탄질화물(p-a-SiCN), 비정질 실리콘 게르마늄(p-a-SiGe), 마이크로결정 실리콘(p-uc-Si), 마이크로결정 실리콘 산화물(p-uc-SiO), 마이크로결정 실리콘 탄화물(p-uc-SiC), 마이크로결정 실리콘 질화물(p-uc-SiN), 마이크로결정 실리콘 게르마늄(p-uc-SiGe) 중 하나 또는 둘 이상을 포함하는 재료로 이루어진다.
- [110] 본 발명에서의 정공 전달층은 Si 합금(alloy)의 조성과 도핑(dopping) 농도 등의 제어를 통해 p 타입의 Si 합금 또는 Si을 포함하는 층 내의 밴드 갭과 일함수(work function)을 제어할 수 있다.
- [111] 한편 본 발명의 반전된 (Inverted) 페로브스 카이트 태양전지(도 2(b))는 보통(normal)의 페로브스카이트 태양전지와 전자 전달층 및 정공 전달층의 위치가 서로 바뀐 것을 제외하고는 대부분의 구성요소들이 동일하다. 따라서 반전된 페로브스카이트 태양전지에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [112] 다만, 본 발명의 반전된 페로브스 카이트 태양전지도, 보통의 태양전지와 마찬가지로, 버퍼층을 추가로 포함할 수 있다.
- [113] 이때 반전된 페로브스카이트 태양전지에서의 버퍼층(225')은, 보통의 페로브스카이트 태양전지에서와 달리, 정공 전달층(215)과 제1 유기물 층 사이에 존재한다.
- [114] 상기 버퍼층(225')은 상기 정공 전달층(225)과 페로브스카이트층(224)의 서로 다른 성분 및 결정구조 차이로 인한 계면에서의 결함을 최소화하는 기능을 수행할 수 있다.
- [115] 또 한 상기 버퍼층(225')은 상기 정공 전달층(225)과 상기 페로브스카이트층(224) 사이에서 정공 전달 특성을 개선할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 버퍼층(225')은 원하지 않는 전하 캐리어(전자 및 정공)를 블록킹(Blocking)하여 전하 축출의 선택성을 크게 개선할 수 있다.
- [116] 더 나아가 만일 상기 정공 전달층(225)이 정공 전달의 기능을 충분히 수행하지 못하게 되더라도, 상기 버퍼층(225') 단독으로도 어느 정도는 정공 전달층의

기능을 수행할 수도 있다.

- [117] 이를 위해, 본 발명에서의 상기 버퍼층(225')은  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{CuSCN}$ ,  $\text{CuI}$  중 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.
- [118] 또 한 상기 버퍼층(225')의 두께는 20nm 이하가 바람직 하다. 상기 버퍼층(225')의 두께가 20 nm 를 초과하게 되면, 지나치게 두꺼운 두께로 인해 정공의 전달 손실이 발생할 수 있기 때문이다. 반면 상기 두께의 하 한치는 버퍼층(225')이 안정적으로 형성되는 한 특별히 규정할 필요는 없다.
- [119] 한편 본 발명에서의 페로브스 카이트 층 제조 방법은 반드시 페로브스 카이트 태양전지에만 국한되 지 않는다. 본 발명의 제조 방법은 페로브스카이트 태양전지를 포함하는 텐덤 태양전지에도 역시 적용이 가능하다.
- [120] 도 5는 상대적으로 큰 밴드갭을 갖는 흡수층을 포함하는 페로브스 카이트 태양전지(120, 220)와 상대적으로 밴드갭이 작은 흡수층을 포함하는 실리콘 태양전지(110, 210)가 중간층(116, 216) (이하 "터널 접합층", "접합층", "inter-layer" 라고도 한다)을 매개로 하여 직접적으로 터널 접합된 2-단자 텐덤 태양전지(100, 200)의 구조를 도시한다.
- [121] 이에 따라 텐덤 태양전지(100, 200)로 입사된 광 중 단파장 영역의 광은 수광면(상부)에 배치된 페로브스카이트 태양전지(120, 220)에 흡수되어 전하를 생성하며, 페로브스카이트 태양전지(120, 220)를 투과하는 장파장 영역의 광은 수광면의 반대면(하부)에 배치된 실리콘 태양전지(110, 210)에 흡수되어 전하를 생성하게 된다.
- [122] 또 한 하부에 배치된 실리콘 태양전지(110, 210)에서 장파장 영역의 광을 흡수하여 발전함으로써 문턱 파장(threshold wavelength)을 장파장 쪽으로 이동시킬 수 있으며, 결과적으로 전체 태양전지가 흡수하는 파장대를 넓힐 수 있다는 부가적인 이점이 있다.
- [123] 도 5에서의 (a), (b)는 각각 텐덤 태양전지에서 보통의(normal) 적층 구조를 가지는 경우(100)와 반전된(inverted) 적층 구조를 가지는 경우(200)를 도시한다.
- [124] 먼저 도 5(a)를 기준으로 보통의 텐덤 태양전지(100)는 보통의 페로브스 카이트 태양전지(120)와 그 하부에 위치한 결정질 실리콘 태양전지(110)를 포함한다.
- [125] 이 때 상기 결정질 실리콘 태양전지(110)와 전자 전달층(123) 사이에 전하 이동을 위하여 터널 중간층(116)이 필요에 따라 삽입될 수도 있다. 이 경우 접합층(116)은 페로브스 카이트 태양전지(120)를 투과하는 장파장의 광을 투과 손실 없이 하부에 배치된 실리콘 태양전지(110)로 입사될 수 있도록 투명 전도성 산화물, 탄소질 전도성 소재, 또는 금속성 소재를 사용하여 구현될 수 있다. 또한, 접합층(116)은 n형 또는 p형 물질을 도핑하여 사용할 수 있다.
- [126] 투명 전도성 산화물로는 ITO (Indium Tin Oxide), IWO(Indium Tungsten Oxide), ZITO (Zinc Indium Tin Oxide), ZIO (Zinc Indium Oxide), ZTO (Zinc Tin Oxide), GITO (Gallium Indium Tin Oxide), GIO (Gallium Indium Oxide), GZO (Gallium Zinc Oxide), AZO(Aluminum doped Zinc Oxide), FTO (Fluorine Tin Oxide) 또는  $\text{ZnO}$

등이 사용될 수 있다.

- [127] 탄소질 전도성 소재로는 그래핀 또는 카본나 노류브 등이 사용될 수 있으며, 금속성 소재로는 금속(Ag) 나노 와이어, Au/Ag/Cu/Mg/Mo/Ti 와 같은 다층 구조의 금속 박막이 사용될 수 있다.
- [128] 한편 일반적으로 단일접합 태양전지는 표면에서의 입사광의 반사율을 줄이고 태양전지로 입사된 광의 경로를 증가시키기 위해 표면에 텍스쳐 구조를 도입할 수 있다. 따라서 본 발명에서의 탠덤 태양전지(100)에서의 결정질 실리콘 태양전지(110)도 표면에 (적어도 후면에) 텍스쳐를 가질 수 있다.
- [129] 이 때 본 발명에서의 상기 결정질 실리콘 태양전지(110)는 이종접합(hetero-junction) 실리콘 태양전지 또는 동종접합(homo-junction) 실리콘 태양전지로 구현될 수 있다.
- [130] 보다 구체적으로 이종접합 실리콘 태양전지인 경우, 결정질 실리콘 태양전지는 제2면에 텍스쳐 구조를 가지는 결정질 실리콘 기판(111), 상기 결정질 실리콘 기판의 제1면 및 제2면에 각각 위치하는 제1진성 비정질 실리콘층(i-a-Si:H)(112) 및 제2진성 비정질 실리콘층(i-a-Si:H)(113); 상기 제1진성 비정질 실리콘층(112) 상에 위치하는 제1도전형 비정질 실리콘층(114); 및 상기 제2진성 비정질 실리콘층(113)의 상에 위치하는 제2도전형 비정질 실리콘층(115)을 포함한다.
- [131] 이 때 도 5 (a), (b)에 도시한 바와 같이, 상기 제1면은 상기 결정질 실리콘 기판의 수광면으로 상기 페로브 스카이트 층이 형성되는 면이고 제2면은 수광면의 반대 면일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [132] 예를 들어, 먼저 n 타입 결정질 실리콘 기판의 제1면 및 제2면에 각각 매우 얇은 비정질 진성 실리콘(i-a-Si:H)이 패시베이션(passivation) 층으로 형성되고, p 타입의 고농도 비정질 실리콘(p-a-Si:H) 층이 에미터층(114)으로 제1면에 형성되며 고농도 비정질 실리콘(n<sup>+</sup>-a-Si:H) 층이 제2면에 전계 층(115)으로 형성되는 구조를 가질 수 있다.
- [133] 이 경우에 제1도전형 비정질 실리콘 층은 상기 기판의 도전형과 반대 극성의 도전형을 가지게 된다.
- [134] 일반적으로 비정질 실리콘 층은 1.7~1.8eV 정도의 에너지 밴드 갭을 가지므로 1.1eV 정도의 에너지 밴드갭을 가지는 결정질 실리콘 층 대비 0.6-0.7 eV 정도 에너지 밴드갭이 더 큰 물질이고 이에 더하여 증착 과정시 매우 얇게 형성할 수 있다는 장점이 있다. 이와 같은 비정질 실리콘층의 장점은 결국 단파장 영역에서의 광흡수 손실을 최소화하여 광 이용률을 증가시킬 수 있으며 태양전지 측면에서 높은 개방전압과 후면 전계 효과를 만들 수 있다.
- [135] 또한 밴드갭이 서로 다른 이종접합의 경우, 서로 다른 물질 간의 격자불일치(lattice mismatch)가 발생할 가능성 이 일반적으로 매우 높다. 하지만 비정질 실리콘층이 사용되면, 비정질은 결정질과 달리 결정격자가 규칙성이 없어 이루어져 있으므로 격자불일치가 발생하지 않는다. 그 결과 결정질 실리콘

기판 위에 진성 비정질 실리콘층(i-a-Si)을 증착하면, 실리콘 기판 표면의 재결합이 효과적으로 감소될 수 있다는 장점도 있다.

- [136] 본 발명에서는 진성 비정질 실리콘층으로 수소화된 진성 비정질 실리콘층(i-a-Si:H)을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 왜냐하면 수소화(hydrogenation) 반응에 의해 비정질 실리콘 내에 수소가 들어가서 비정질 실리콘의 미결합 상태(dangling bond)와 에너지 밴드 갭 내의 국부화된 (localized) 에너지 상태가 감소될 수 있기 때문이다.
- [137] 다만 수소화된 진성 비정질 실리콘층(i-a-Si:H)을 사용하는 경우 후속 공정온도는 250°C 이하, 보다 바람직하게는 200°C 이하로 제한된다. 공정온도가 200°C보다 높은 경우, 비정질 실리콘 내부의 수소결합이 파괴되기 때문이다.
- [138] 따라서 후속 공정 특히 금속 재질의 그리드 전극(grid electrode) 형성을 위한 공정에서의 소성(firing)도 낮은 온도에서 진행하여야 하는 제약이 있다. 반면 후속 공정 온도가 낮으므로 그로 인한 열손상(thermal damage)를 감소시킬 수 있다는 부가적인 이점도 있다.
- [139] 한편 본 발명에서의 실리콘 태양전지(110)는 동종접 합(homojunction) 결정질 실리콘 태양전지로 구현될 수도 있다. 구체적으로 에미터층(114)으로는 결정질 실리콘 기판(111)과 상이한 도전형을 갖는 불순물 도핑층이 사용되고, 전계층(115)으로는 결정질 실리콘 기판(111)과 동일한 도전형을 갖는 불순물 도핑층이 사용됨으로써 동종접합 결정질 실리콘 태양전지(110)가 구현될 수 있다.
- [140] 예를 들어 결정질 실리콘 기판(111)이 n형 단결정 실리콘 기판인 경우, 에미터층(114)은 p형 불순물로 도핑된 반도체 층이며 전계층(115)은 n형 불순물로 도핑된 반도체층이다. 이 때 전계층(115)은 결정질 실리콘 기판(111)에 도핑된 n형 불순물의 농도보다 더 고농도로 도핑된 n+형 반도체층일 수 있다.
- [141] 물론 상기 실리콘 태양전지가 동종접 합 실리콘 태양전지인 경우, 비정질 진성 실리콘으로 된 패시비이션층(112, 113)은 포함시킬 필요가 없다.
- [142] 이와 같이 결정질 실리콘 태양전지(110)가 형성된 후에, 그 위에 필요에 따라 중간층(116)이 형성된 후 보통의 페로브스카이트 태양전지(110)가 형성됨으로써, 본 발명에서의 보통의 텐덤 태양전지(100)가 구현될 수 있다.
- [143] 한편, 도 5(b)를 기준으로 반전된 텐덤 태양전지(200)는 반전된 페로브스카이트 태양전지(220)와 그 하부에 위치한 결정질 실리콘 태양전지(210)를 포함한다.
- [144] 도 5(b)의 반전된 텐덤 태양전지(200)는, 도 5(a)의 보통의 텐덤 태양전지(100)와 대비할 때, 상부의 페로브스카이트 태양전지에서는 상호 적층 구조가 상이한 차이점이 있고 하부의 결정질 실리콘 태양전지에서는 주요 구성요소의 적층 구조는 동일하며 도전형이 상이한 차이점이 있다.
- [145] 보통의 그리고 반전된 상부 페로브스카이트 태양전지들의 비교는 앞서 도 2를 통해 설명하였으므로, 본 발명에서는 하부의 결정질 실리콘 태양전지들의 도전형에 대해 추가적으로 설명하기로 한다.

- [146] 도 5(b) 에서의 텐덤 태양전지 (200) 를 구성하는 하부의 결정질 실리콘 태양전지 (210) 도 이종접합(heterojunction) 실리콘 태양전지 또는 동종접합(homojunction) 실리콘 태양전지로 구현될 수 있다.
- [147] 보다 구체적으로 이종접합 실리콘 태양전지 인 경우, 결정질 실리콘 태양전지는 제2 면에 텍스쳐 구조를 가지는 결정질 실리콘 기판(211), 상기 결정질 실리콘 기판의 제1 면 및 제2 면에 각각 위치하는 제1 면 진성 비정질 실리콘층(i-a-Si:H)(212) 및 제2 면 진성 비정질 실리콘층(i-a-Si:H)(213); 상기 제1 면 진성 비정질 실리콘층(212) 상에 위치하는 제1 도전형 비정질 실리콘층(214); 및 상기 제2 면 진성 비정질 실리콘층(213) 상에 위치하는 제2 도전형 비정질 실리콘층(215) 을 포함 한다.
- [148] 예를 들어, 먼저 p 타입 결정질 실리콘 기판의 제1 면 및 제2 면에 매우 얇은 비정질 진성 실리콘(i-a-Si:H) 이 패시베이션(passivation) 층으로 형성되고, n 타입의 고농도 비정질 실리콘(n-a-Si:H) 층 이 에미터층(214) 으로 제1 면에 형성되며 제2 면에는 고농도 비정질 실리콘 (p<sup>+</sup>-a-Si:H) 층 이 전계층 (215) 으로 형성되는 구조가 구현될 수 있다.
- [149] 한편 도 5(b) 에서의 실리콘 태양전지 (210) 도 동종접합(homojunction) 결정질 실리콘 태양전지로 구현될 수도 있다. 구체적으로 에미터층(214) 으로는 결정질 실리콘 기판(211)과 상이한 도전형을 갖는 불순물 도핑층이 사용되고, 전계층 (215) 으로는 결정질 실리콘 기판(211) 과 동일한 도전형을 갖는 불순물 도핑층이 사용됨으로써 동종접합 결정질 실리콘 태양전지 (210) 가 구현될 수 있다.
- [150] 예를 들어 결정질 실리콘 기판(211) 이 p형 단결정 실리콘 기판인 경우, 에미터층(214) 은 n형 불순물로 도핑된 반도체 층이며 전계층 (215) 은 p형 불순물로 도핑된 반도체층이다. 이 때 전계층 (215) 은 결정질 실리콘 기판(211) 에 도핑된 p형 불순물의 농도보다 더 고농도로 도핑된 p<sup>+</sup>형 반도체층일 수 있다.
- [151] 실시예
- [152] 이하에서는 본 발명에서의 도 5(a) 에서의 보통(normal) 의 텐덤 태양전지 (100) 를 제조하는 방법이 구체적으로 설명된다.
- [153] 본 발명의 도 5(b) 에서의 반전된 (Inverted) 텐덤 태양전지 (200) 는, 도 5(a) 에서의 보통(normal) 의 텐덤 태양전지 (100) 와 대비할 때, 기본적으로 제조하는 방법은 거의 동일하고 단지 그 적층 구조 내지는 순서만 서로 다르다. 한편 본 발명의 도 2(a), (b) 에서의 페로브스 카이트 태양전지 (120, 220) 는 상기 도 5(a) 에서의 텐덤 태양전지 (100) 에서의 상부 페로브스카이트 태양전지 (120) 에 해당하거나 단지 그 적층 구조 내지는 순서만 상이하다.
- [154] 따라서 본 발명의 도 5(a) 의 보통(normal) 의 텐덤 태양전지 (100) 를 제조하는 방법을 살펴봄으로써, 본 발명에서의 다양한 형태의 페로브스카이트 태양전지 및 텐덤 태양전지의 제조 방법이 대표적으로 설명될 수 있다.
- [155] 본 발명의 태양전지를 제조함에 있어, 먼저 태양전지가 적층될 기판이

준비된다. 상기의 기판으로는 예를 들면 도 2에서의 페로브스 카 이트 태양전지에서는 유리기판이 그리고 도 5에서의 탠덤 태양전지에서는 결정질 실리콘 태양전지가 기판에 해당한다.

- [156] 페로브스카이트 태양전지를 위한 유리기판의 경우, 원하는 면저항을 가지는 소다라임 성분의 유리기판이 필요에 따라 에탄올 등의 유기용제와 DI water를 이용하여 세정된다. 이 때, 상기 유리기판 내의 철(Fe) 함량은 작을수록 바람직 하다.
- [157] 반면 탠덤 태양전지를 제조하기 위해서는, 먼저 결정질 실리콘 태양전지가 준비된다.
- [158] 보다 구체적으로, 도 6에 도시된 바와 같이, 먼저 결정질 실리콘 기판(111)의 제1면 및 제2면이 평탄화된 후, 제1 및 제2면 중 적어도 하나 이상을 텍스처링하여 텍스처링 패턴이 형성된다.
- [159] 이때 결정질 실리콘 기판(111)의 텍스처 구조 도입은 습식화학 에칭법, 건식화학 에칭법, 전기화학 에칭법, 기계적 에칭법 중 어느 하나의 방법이 이용될 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니다. 일 예로, 결정질 실리콘 기판(111)의 제1면 및 제2면 중 적어도 하나 이상을 염기성 수용액 내에서 식각함으로써 텍스처 구조가 도입될 수 있다.
- [160] 보다 구체적으로, 먼저 (100)면을 따라 슬라이스한 두께 수 백~수천  $\mu\text{m}$ 의 n형 실리콘 단결정 기판이 준비된다. 다음으로 기판 표면은 상온~150의 온도 범위에서 1~5 중량%의 수산화 나트륨 (NaOH) 수용액 또는 수산화칼륨 (KOH) 수용액에 유기용제, 인산염, 반응 조절제 및/또는 계면활성제 등의 첨가제를 포함한 수용액을 이용하여 식각된다.
- [161] 상기 유기용제는 2-메틸-2,4-펜тан디올(2-methyl-2,4-pentanediol), 프로필렌 글리콜(Propylene glycol), 2,2,4-트리메틸-1,3-펜тан디올(2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol), 1,3-부탄디올(1,3-butanediol), 1,4-부탄디올(1,4-butanediol), 1,6-헥산디올(1,6-hexanediol), 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(2,2-dimethyl-1,3-propanediol), 하이드로퀴논(Hydroquinone), 1,4-사이클로헥산디올(1,4-cyclohexanediol), 및 N-메틸 프로필(N-methyl proline) 중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [162] 또 한 상기 인산염은  $\text{K}_3\text{PO}_4$  및  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  중 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [163] 상기 식각을 통해 실리콘 단결정 기판에는 피라미드 형상의 요철을 가지는 텍스처가 형성된다. 실리콘 단결정은 다이아몬드 큐빅 구조를 가지기 때문에 {111}면이 가장 최밀연인 동시에 화학적으로도 안정한 면이다. 따라서 수산화 나트륨 수용액에 대한 식각속도는 {111}면이 가장 느리게 되어, 결과적으로 식각 후 실리콘 기판은 {111}면을 따라 이방성 식각이 발생한다. 그 결과 실리콘 기판 상에는 깊이 0.1~10  $\mu\text{m}$  수준의 텍스처가 전면에 균일하게 형성된다.

- [164] 다음으로, 결정질 실리콘 기판(111)의 제1면에 에미터층(114)이 형성된다. 이러한 에미터층(114)을 형성한 후에는, 결정질 실리콘 기판(111)의 제2면에 전계층(115)이 더 형성될 수 있다(도 7).
- [165] 이종 접합 실리콘 태양 전지인 경우, 패시베이션 층(112, 113)으로 비정질 진성 실리콘(i-a-Si:H) 층이 텍스쳐가 균일하게 형성된 n 타입 실리콘 결정질 기판(111) 양면에 실리콘 소스 물질(SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등)과 수소(H<sub>2</sub>)를 이용하여 PECVD 법으로 증착된다. PECVD 법은 일반적인 CVD 법 대비 공정온도를 낮출 수 있다는 장점이 있으므로 이종 접합 실리콘 태양 전지의 제조 방법으로 특히 바람직하다.
- [166] 다음으로, 상기 실리콘 결정질 기판과 반대되는 도전형의 불순물로 도핑된 에미터층(114)과 실리콘 결정질 기판과 동일한 도전형의 불순물로 도핑된 후면 전계층(115)이 형성된다. 구체적으로 PECVD 공정이 이용되며, 반응물들은 SiH<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, SiHCl<sub>3</sub> 및 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 가스와 H<sub>2</sub> 가스, 그리고 도판트(dopant) 가스로서 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 또는 PH<sub>3</sub> 가스가 사용된다. 이 때 PECVD 공정의 온도 및 압력 조건은 비정질 진성 실리콘 층의 PECVD 조건과 동일하다고 할 수 있다.
- [167] 이와는 달리 동종접합(homojunction) 실리콘 태양전지인 경우, 에미터층(114)과 후면 전계층(115)은 패시베이션 층 없이 임플란트 공정을 통해 형성될 수 있다. 에미터층(114)에는 불순물(dopant)로서 봉소(boron)가 도핑되고 후면 전계층(115)에는 불순물로서 인(phosphorous)이 도핑된다.
- [168] 임플란트 공정에 의해 에미터층(114)과 후면 전계층(115)을 형성할 경우, 불순물의 활성화를 위해 700 ~ 1,200 °C의 열처리가 수반되는 것이 바람직하다. 또한, 에미터층(114)과 후면 전계층(115)은 임플란트 공정 대신 BBr<sub>3</sub> 또는 PCl<sub>3</sub> 등을 사용하는 고온 확산 공정을 통해서도 형성 가능하다.
- [169] 도 8에 도시된 바와 같이, 결정질 실리콘 기판(111)의 제2면에 투명전극층(117)과 그리드 전극(118)을 포함하는 제2전극(140)을 형성한다.
- [170] 만일 이종 접합 실리콘 태양전지인 경우, 앞에서 설명한 바와 같이, 비정질 실리콘 내부의 수소결합 파괴를 방지하기 위해, 제2전극(140)(보다 자세하게는 그리드 전극(118))의 공정온도는 제1전극(130)(보다 자세하게는 그리드 전극(127))의 공정온도와 같이 250 °C 이하로 제한된다. 따라서 이 경우, 제2전극(140)은 제1전극(130)보다 먼저 형성되거나 또는 제1전극(130)과 동시에 형성될 수 있다.
- [171] 제2전극(140)은 상기 후면 전계층(115) 위에 형성된 투명전극층(117)을 포함한다. 투명전극층 재료로써 ITO (Indium Tin Oxide), ZITO (Zinc Indium Tin Oxide), ZIO (Zinc Indium Oxide), ZTO (Zinc Tin Oxide) 등의 투명 전도성 산화물을 사용할 경우, 투명전극층(117)은 스퍼터링을 통해 증착될 수 있다.
- [172] 상기 투명전극층(117)이 형성된 후, 그리드 전극(118)이 형성된다. 물론, 상기 투명전극층(117)을 형성하지 않고 후면 전계층(115) 위에 바로 그리드 전극(118)이 형성될 수도 있으나, 비정질 실리콘은 금속 그리드를 통해

캐리어(carrier) 를 모으기 에는 상 대적으로 캐리어(carrier) 이동도가 낮 으므로  
전극층 (117) 을 포함하 는 것 이 보다 바람직 하다.

[173] **정명** 때 그리드 전극(118) 은 투명전극층 (117) 상에 제2 전극 페 이스트를 스크린  
프린팅 법으로 인쇄된 후, 제2 온도(제1 온도와 동일) 를 갖는 열처리에 의해  
형성 된다.

[174] 제2 전극(그리드 전극(118)) 은 유리프릿을 포함하지 않는 제2 전극 페 이스트를  
선택적으로 도포한 후, 제2 온도에서 저온 소성하는 것에 의해 제조될 수 있다.  
여기서, 이러한 제2 전극 페 이스트는 금속 입자와 저온소성 용 바인더인  
유기물이 포함되어 있을 수 있으며, 제2 전극 페 이스트에 는 유리프릿이  
포함되지 않는다. 특히, 제2 온도는 250°C 이하, 보다 구체적으로는 100 ~ 200°C 일  
수 있다.

[175] 이와는 달리, 동종접 합 실리콘 태양전지인 경우, 제2 전극(140) 및 제1  
(130) 은 동시에 형성되지 않을 수 있다. 700°C 이상의 고온 소성 공정으로  
전극(140) 을 형성하는 공정과 유리프릿을 포함하지 않는 제1 전극  
스트를 이용하여 250°C 이하의 저온 소성으로 제1 전극(130) 을 형성하는  
은 이원화되어 진행될 수 있다.

[176] 상기 유리기판 위에는 투명전극(122) 또는 결정질 실리콘 태양전지 위에는  
중간층 (116) 으로 투명한 전도성 재료가 증착된다 (도 9). 본 실시 예는 일반적으로  
널리 알려진 스퍼터링 법, 보다 구체적으로 RF 마그네 트론 스퍼터링을 이용하여  
상기 기판 상에 투명전극 또는 중간층 (116) 을 형성한다. 투명전극(122) 을  
형성하기 위해서 FTO(Fluorine Tin Oxide) 이 증착되었고, 터널 접합층 (216) 을  
위해서는 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 이 사용되었으나, 반드시 상기  
재료로 한정되는 것은 아니다. 이외에도 각종 투명 전도성 산화물, 금속성 소재  
및 전도성 고분자 등도 이용될 수 있다.

[177] 본 발명의 페로브스카 이트 태양전지 및 이를 포함하는 탠덤 태양전지는, 상기  
투명 전도성 재료 위에, 전자전달층 (123) 을 포함한다 (도 10).

[178] 본 발명에서의 전자전 달층은 상기 에미터층(114) 과 마찬가지로, PECVD  
공정을 이용하여,  $SiH_4$ ,  $Si_2H_6$ ,  $SiHCl_3$  및  $SiH_2Cl_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나  
이상의 가스와 ¼ 가스, 그리고 도판트 (dopant) 가스로서  $PH_3$  가스를 반응물로  
이용하여 제조된다. 이 때 PECVD 공정의 온도 및 압력 조건은 비정질 진성  
실리콘 층의 PECVD 조건과 동일하다고 할 수 있다. 따라서 이와 같은  
공정조건에 의해 본 발명의 전자전 달층은 n 타입 비정질 실리콘 (n-a-Si) 가  
증착된다.

[179] 물론 이와는 달리, 본 발명에서의 전자전달층 (123) 은  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $CdS$ ,  
PCBM, 또는  $C_{60}$  중 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하여 형성할 수도 있다.

[180] 이중에서  $C_{60}$ 의 경우,  $C_{60}$  을 포함하는 플러렌 유도체를 용매에 녹인 후, 스판  
코팅 법을 이용하여 10~30초 간 스판 코팅한 후, 상온에서 1~3시간 유지함으로써  
전자전 달층이 형성된다.

- [181] 한편, 본 발명에서는 필요에 따라 선택적으로, 상기 전자전달 층 상에 버퍼층(123', 도 2 참조)을 추가로 형성할 수도 있다. 이때 금속 산화물인  $TiO_x$ 를 버퍼층으로 이용할 경우에는 버퍼층은 PECVD 법과 같은 비교적 저온 공정을 통해 증착될 수 있다.
- [182] 상기 전자전달층 또는 버퍼층 상에 다시  $FA_{1-x}Cs_xPbBr_yI_{3-y}$  (단, 여기서  $0 = x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 3$  이다) 성분의 페로브스 카이트 흡수층(224)이 형성된다(도 10).
- [183] 본 실시예에서는 먼저 상기 전자전달층(123) 또는 버퍼층(123') 상에 제1유기물 층(도 11의 124-1)이 형성된다. 상기 제1유기물 층은 2-프로판올(Sigma-Aldrich, 99.5%)에서 0.01g/M ( $CH(NH_2)_2$ )I 용액을 이용하여 전자전달층(123) 또는 버퍼층(123')이 형성된 기판을 침지하고, 그 다음 최대 3,000rpm에서 30초 동안 회전시킨 후 100°C에서 15분간 건조를 거쳐 코팅되었다.
- [184] 다음으로 상기 제1유기물 층 상에 무기물 층이 코팅된다(도 11의 124-2). 본 발명에서의 무기물 층은  $Pb_{12}$ 를 사용하여 용액법으로 제조되었다. 먼저 4mm 이의  $PbI_2$  (Sigma-Aldrich, 99%)를 4mL의 N,N-dimethylformamide(DMF)(Sigma-Aldrich, 99.8%)에서 용해시켜  $PbI_2$  용액이 제조되었다. 그 다음 상기  $PbI_2$  용액 40mL를 스핀 코팅법을 이용하여, 상기 제1유기물 층이 형성된 기판 위에 500-5,000 rpm의 속도로 30초 동안 회전시켜 무기물 층이 코팅되었다. 그 다음 상기 무기물 층이 코팅된 기판은 100°C에서 15분간 건조되었다.
- [185] 본 실시예에서는 상기 무기물 층 위에 상기 제1유기물 층과는 조성이 다른 제2유기물 층이 코팅되었다(도 11의 124-3). 구체적인 예로써, 1가 포함된 FA계열인 ( $CH(NH_2)_2$ )I 조성의 제1유기물 층과는 달리, 상기 제2유기물 층은 Br이 포함된 FA계열인 ( $CH(NH_2)_2$ )Br을 이용하여 제2유기물 층을 코팅하였다.
- [186] 상기 제2유기물 층이 형성된 기판을 핫 플레이트 위에서 열처리 공정을 거친으로써 (100°C/15분) 페로브스카이트 층으로 결정화가 완성되었다.
- [187] 상기 페로브스 카이트 층 위에는 다시 필요에 따라 정공전달층(125)이 위치한다(도 12). 정공전달층(125)은 페로브스 카이트 층에서 생성된 정공이 제1전극(130)으로 용이하게 전달되도록 하는 층으로, 가시광선의 투과성과 정공의 전도성을 보장할 수 있어야 한다.
- [188] 본 발명의 실시예의 정공전달층(125)은 Spiro-MeOTAD과 같은 유기물 정공전달층을 용액공정을 이용함으로써 형성되었다. 구체적으로, Spiro-MeOTAD 코팅용액은 클로로 벤젠을 용매로 이용하여, 여기에 4-tert-부틸피리딘(4-tert-butyl pyridine) 및 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 [lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide] 용액을 첨가하여 제조되었다. 그 후 상기 페로브스카이트 층이 형성된 기판은 상기 용액에 침지되고 3,000rpm에서 30초 동안 회전된 후 건조되었다.
- [189] 상기 정공전달층 상에는 다시 필요에 따라 전면 투명전극층(126)이 형성된 후, 그리드전극(127)을 포함한 제1전극(130)이 형성된다(도 13).
- [190] 이때, 투명전극층(126)은 페로브스 카이트 태양전지(120)의 상면전체에

형성되어 페로브스카이트 태양전지 (120)에서 생성된 전하를 포집하는 역할을 한다. 이러한 투명 전극층 (126)은 다양한 투명 전도성 소재로서 구현될 수 있다. 즉, 투명 전도성 소재로는, 중간층 (116)의 투명 전도성 소재와 동일한 것이 이용될 수 있다.

[191] 이 때, 제1전극(구체적으로 그리드 전극(127))은 투명 전극층 (126) 상에서 투명 전극층 (126) 중 일부 영역에 배치된다.

[192] 제1전극(구체적으로 그리드 전극(127))은 유리프릿을 포함하지 않는 제1전극 페이스트를 선택적으로 도포한 후, 제1온도에서 저온 소성하는 것에 의해 제조될 수 있다. 여기서 이러한 제1전극 페이스트는 금속입자와 저온소성용 바인더인 유기물이 포함되어 있을 수 있으며, 제1전극 페이스트에는 유리프릿이 포함되지 않는다. 특히, 제1온도는 250°C 이하, 보다 구체적으로는 100 ~ 200°C일 수 있다.

[193] 앞에서 살펴본 바와 같이, 이종접합 실리콘 태양전지의 경우 상기 제2전극 (140)과 상기 제1전극 (130)은 제1전극 (130)을 형성할 때 동시에 형성될 수도 혹은 제2전극 (140)을 형성한 후 페로브스카이트 태양전지 형성 후 제1전극 (130)이 형성할 수도 있다. 또한 이종접합 실리콘 태양전지의 경우, 상기 제1전극 (130) 및 상기 제2전극 (140)은 모두 250°C 이하의 저온 소성 공정으로 형성된다.

[194] 도 14(a)는 제1유기물층을 코팅한 후 그 위에 무기물층을 코팅하고 무기물층 위에 다시 제2유기물층을 코팅하여 제조된 본 발명의 실시예에 따라 제조된 페로브스카이트 막의 시간에 따른 경시변화를 개략적으로 도시하고 있다. 본 발명의 제조 방법에 따른 페로브스카이트 막은 페로브스카이트 결정화가 완전히 진행되었고 그 결과 30일 후에도 동일한 컬러의 막을 유지할 수 있음을 확인하였다.

[195] 도 14(b)는 무기물층을 먼저 코팅한 후 그 위에 유기물층을 코팅하는 종래예에 의해 제조된 페로브스카이트 막의 시간에 따른 경시변화를 개략적으로 나타낸다. 종래예에 의해 제조된 페로브스카이트 막은 페로브스카이트로의 결정화가 완전하게 발생하지 못하고 무기물인  $PbI_2$ 가 일부 잔존하였다. 그 결과 시간이 경과함에 따라 페로브스카이트 막의 열화가 발생함을 확인하였다.

[196] 이상과 같이 본 발명에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술 사상의 범위 내에서 통상의 기술자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음을 자명하다. 아울러 앞서 본 발명의 실시예를 설명하면서 본 발명의 구성을 따른 작용 효과를 명시적으로 기재하여 설명하지 않았을 지라도, 해당 구성을 의해 예측 가능한 효과 또한 인정되어야 함은 당연하다.

## 청구 범위

- [청구항 1] 기판;  
상기 기판의 제1 방향의 제1 면 상에 위치하는 페로브스 카이트 층을 포함하며;  
상기 페로브스카이트 층의 밴드캡은 제1 방향에 따라 변화하는 값을 가지는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 층의 밴드캡은 상기 기판 쪽의 밴드캡보다 기판의 반대 쪽에서의 밴드캡이 더 큰 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 밴드캡은 제1 방향으로 선형적으로 변화하는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,  
상기 밴드캡은 제1 방향으로 계단형으로 변화하는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 층은 FA(Formamidinium) 성분을 포함하는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 층은  $FA_{1-x}Cs_xPbBr_yI_{3-y}$  (단, 여기서  $0 = x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 3$  이다) 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 기판은 유리, 고분자 또는 결정질 실리콘 중 어느 하나인 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,  
상기 결정질 실리콘 기판은 텍스쳐 패턴을 가지는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,  
상기 결정질 실리콘 기판의 제1 면에 위치하는 제1 진성 비정질 실리콘(i-a-Si:H) 층;  
상기 결정질 실리콘 기판의 제2 면에 위치하는 제2 진성 비정질 실리콘(i-a-Si:H) 층;  
상기 제1 진성 비정질 실리콘 층 상에 위치하는 제1 도전형 비정질 실리콘 층;

상기 제2 진성 비정질 실리콘 층 상에 위치하는 제2도전형 비정질 실리콘 층을 추가로 포함하고;

상기 제1 도전형 비정질 실리콘 층 위에 상기 페로브스 카이트 층이 위치하는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 10]

제9항에 있어서,  
상기 제1 도전형 비정질 실리콘 층은 상기 기판의 도전형과 반대극성의 도전형인 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 11]

제7항에 있어서,  
상기 결정질 실리콘 기판의 제1 면에 위치하는 에미터 층;  
상기 결정질 실리콘 기판의 제2 면에 위치하는 전계 층을 추가로 포함하고;  
상기 제1 에미터 층 위에 상기 페로브스 카이트 층이 위치하는 것;  
을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 12]

제1항, 제9항 또는 제11항 중 어느 한 항에 있어서,  
상기 페로브스카이트 층 아래에 존재하는 전자전달 층 또는 정공전달 층;  
상기 페로브스카이트 층 아래에 존재하는 전자전달 층 또는 정공전달 층과는 상반되고, 상기 페로브스 카이트 층 상에 존재하는 정공전달 층 또는 전자전달 층;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

[청구항 13]

기판 위에 제1 유기물 층을 코팅하는 공정;  
상기 유기물 층 상에 무기물 층을 코팅하는 공정;  
상기 무기물 층 상에 제2 유기물 층을 코팅하는 공정;  
열처리하여 페로브스 카이트 층을 형성하는 공정;  
을 포함하는 태양전지의 제조 방법.

[청구항 14]

기판 위에 제1 유기물 층을 코팅하는 공정;  
상기 유기물 층 상에 무기물 층을 코팅하는 공정;  
제2 유기물 증기(vapor) 분위기 하에서 열처리하여 페로브스카이트 층을 형성하는 공정;  
을 포함하는 태양전지의 제조 방법.

[청구항 15]

제13항 또는 제14항에 있어서,  
상기 기판은 유리, 고분자 또는 결정질 실리콘 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구항 16]

제13항 또는 제14항에 있어서,  
상기 기판 위에 제1 유기물 층을 형성하기 이전에, 상기 기판 위에 전자전달층 또는 정공 전달층을 형성하는 공정;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

- [청구 항 17] 제 16항에 있어서,  
상기 전자 전달층 또는 정공 전달층과 상기 제1유기물 층 사이에  
버퍼층을 추가로 형성하는 공정;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 18] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,  
상기 제1유기물 및 제2유기물은 AX 조성을 가지며, A는 +1가의  $C_{1-20}$ 의  
알킬기, 아민기 치환된 알킬기, 유기 아미디늄 또는 알칼리 금속 중 하나  
또는 둘 이상을 포함하고, X는  $P^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  중 하나 이상;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 19] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,  
상기 무기물은 BX<sub>2</sub> 조성을 가지며, B는 B는  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Pd^{2+}$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Yb^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$  중 하나 또는 둘 이상을  
포함하고 X는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  중 하나 이상을 포함하고, X는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  중  
하나 이상;  
을 포함하는 것을 특징으로 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 20] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,  
상기 페로브 스카이 트 층은 FA(Formamidinium) 성분을 포함하는 것을  
특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 21] 제 20항에 있어서,  
상기 페로브 스카이 트 층은 FA<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>PbBr<sub>y</sub>I<sub>3-y</sub>인(단, 여기서 0 = x ≤ 1, 0 ≤ y  
≤ 3 이다) 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 22] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,  
상기 제1유기물과 상기 제2유기물의 조성이 서로 같거나 서로 다른 것을  
특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 23] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,  
상기 열처리는 상온 ~250°C에서, 1~30분 동안 수행되는 것을 특징으로  
하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 24] 제 13항 또는 제 14항에 있어서,  
상기 페로브 스카이 트 층을 형성하는 단계 이후에 정공 전달층 또는 전자  
전달층을 형성하는 공정;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.
- [청구 항 25] 제 15항에 있어서,  
상기 결정질 실리콘 기판의 제1면에 제1진성 비정질 실리콘  
층(i-a-Si:H)을, 상기 결정질 실리콘 기판의 제2면에 제2진성 비정질  
실리콘(i-a-Si:H) 층을 각각 형성하는 공정;  
상기 제1진성 비정질 실리콘 층 상에 제1도전형 비정질 실리콘 층을  
형성하는 공정;  
상기 제2진성 비정질 실리콘 층 상에 제2도전형 비정질 실리콘 층을

형성하는 공정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구 항 26]

상기 제1면은 상기 결정질 실리콘 기판의 전면으로 상기 페로브스 카이트 층이 형성되는 면이고, 제2면은 제1면의 반대면인 것;  
을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구 항 27]

상기 제1도전형 비정질 실리콘 층은 상기 기판의 도전형과 반대극성의 도전형인 것;  
을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구 항 28]

상기 진성 비정질 실리콘(i-a-Si:H)을 형성하는 공정 이전에, 상기 결정질 실리콘 기판의 제1면 및 제2면을 평탄화한 후, 상기 제1면 및 제2면 중 적어도 하나 이상을 텍스처링하여 텍스처링 패턴을 형성하는 공정;  
을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구 항 29]

상기 결정질 실리콘 기판의 제1면에 에미터층을 형성하는 공정;  
상기 결정질 기판의 제2면에 형성되는 전계층을 형성하는 공정;  
을 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구 항 30]

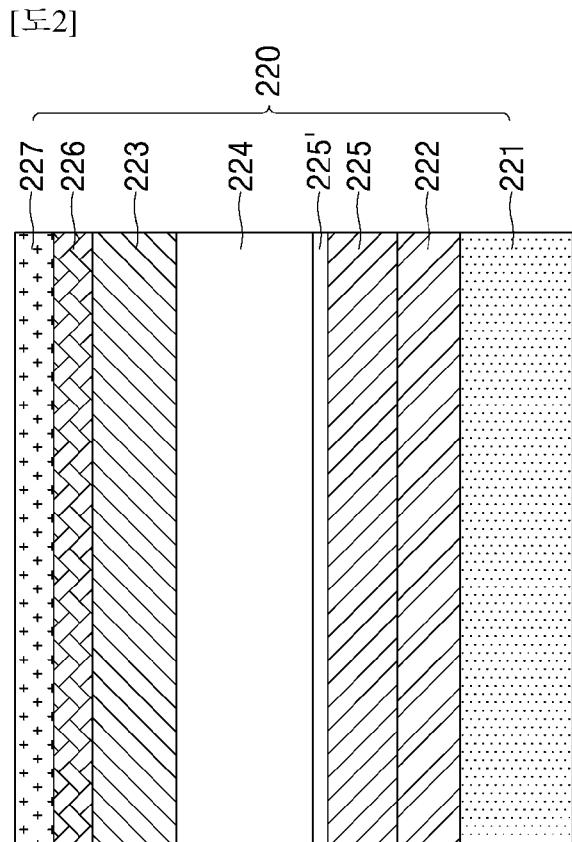
상기 제1면은 상기 결정질 실리콘 기판의 전면으로 상기 페로브스 카이트 층이 형성되는 면이고, 제2면은 제1면의 반대면인 것;  
을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[청구 항 31]

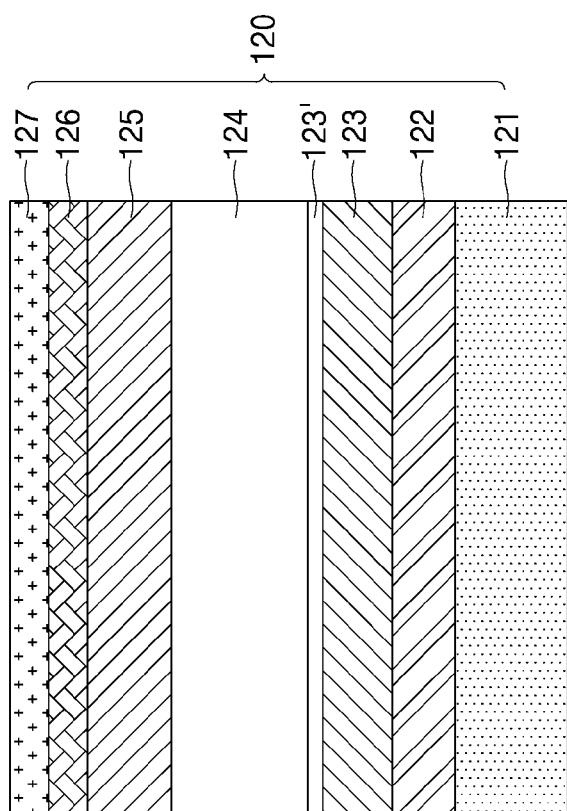
상기 결정질 실리콘 기판의 에미터층 및 전계층을 형성하는 공정 이전에,  
상기 결정질 실리콘 기판의 제1면 및 제2면 중 적어도 하나 이상을  
텍스처링하여 텍스처링 패턴을 형성하는 공정;  
을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지의 제조 방법.

[도1]





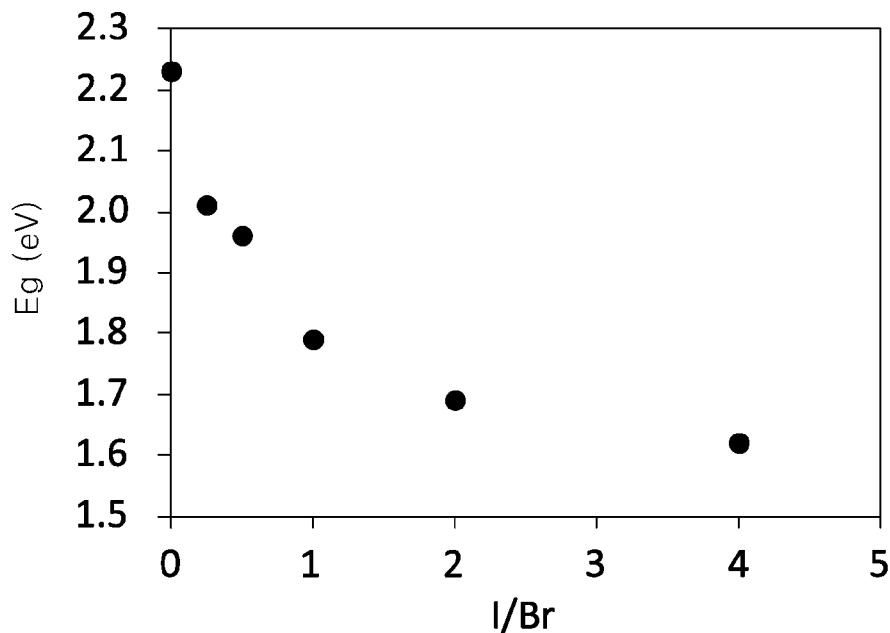
(b)



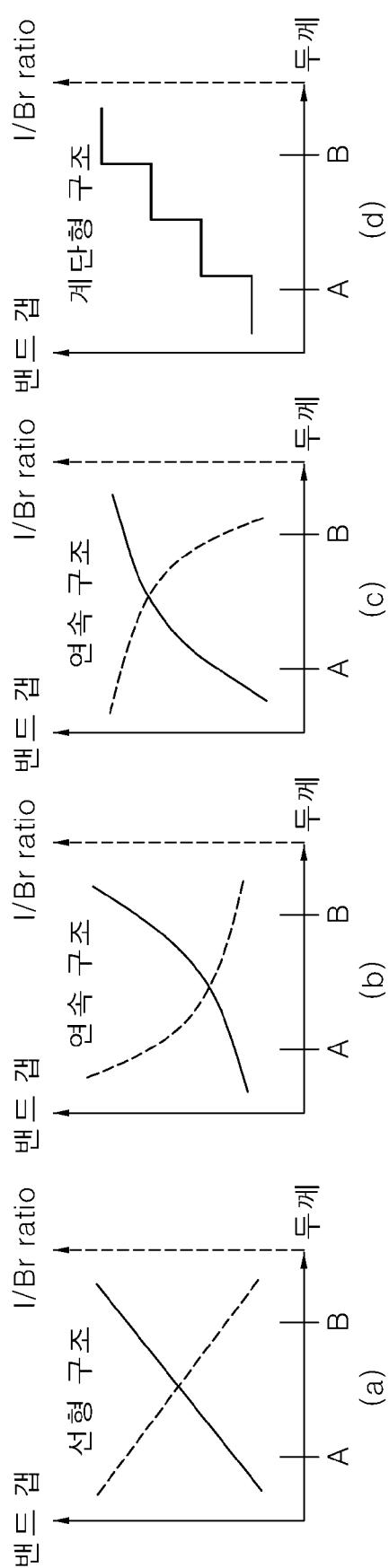
(a)

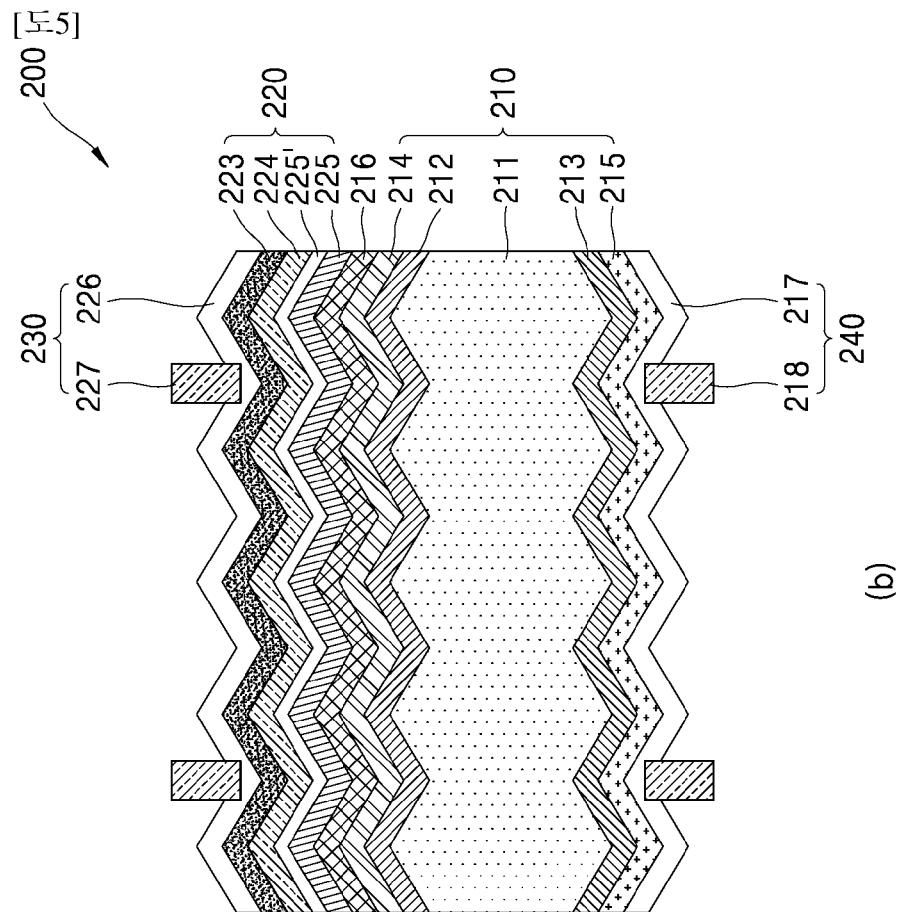
[도3]

I/Br 비에 따른 밴드갭

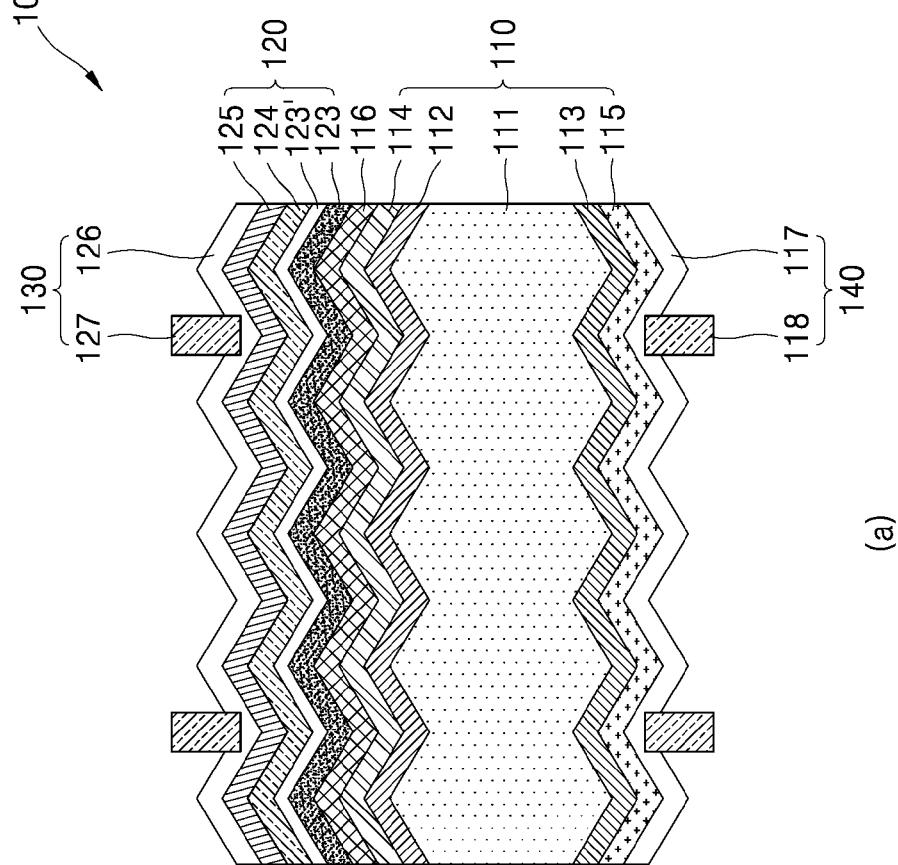


[FIG 4]



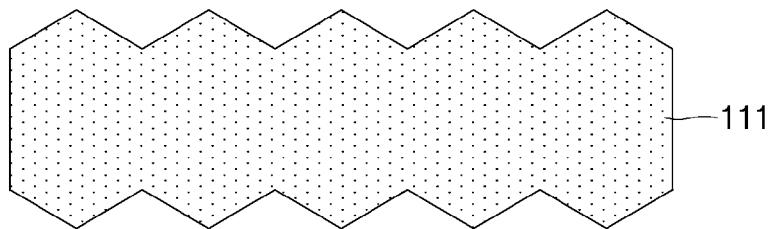


(b)

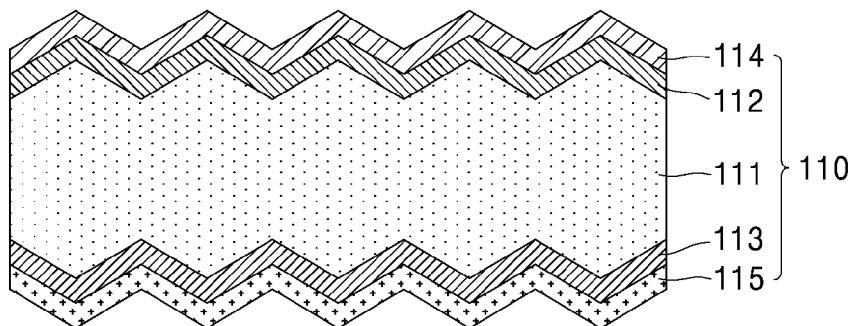


(a)

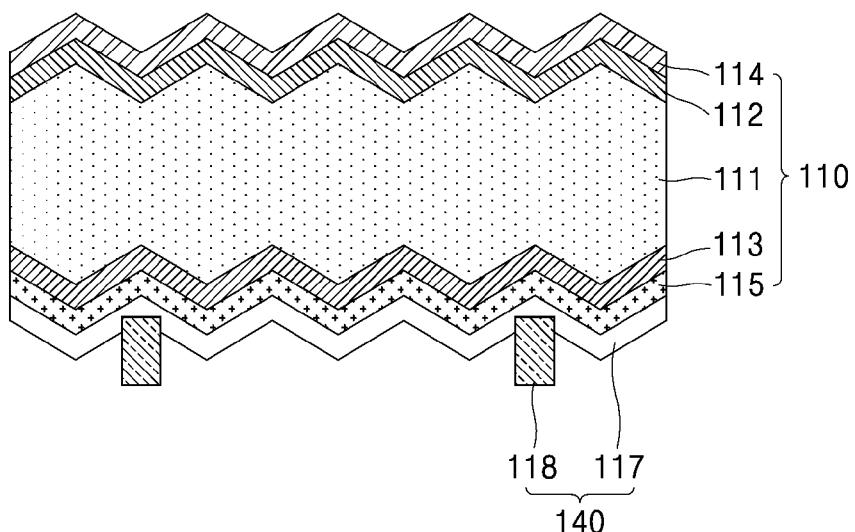
[도6]



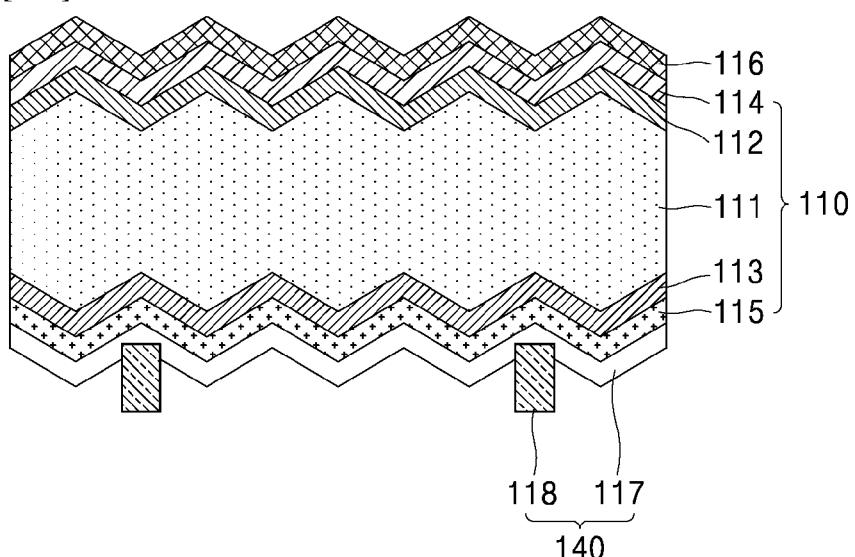
[도7]



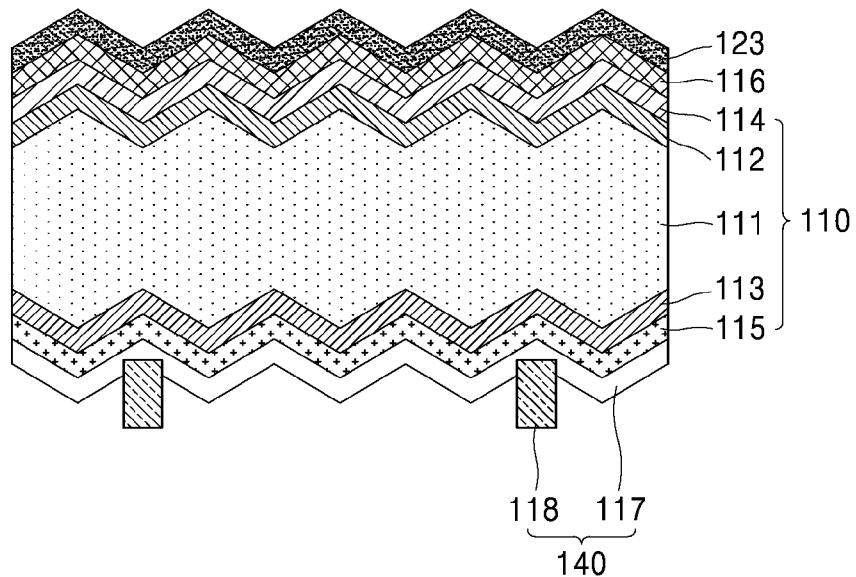
[도8]



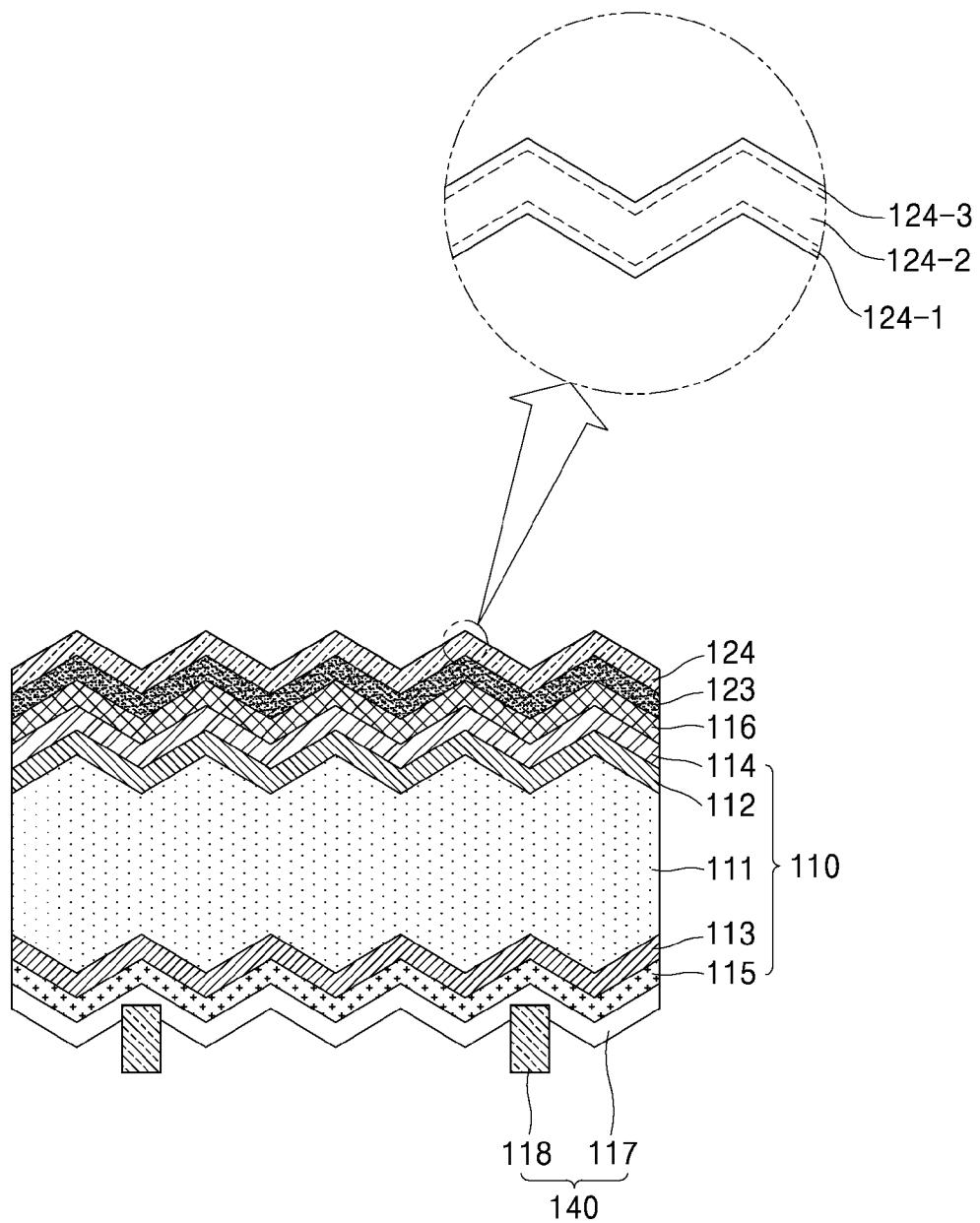
[도9]



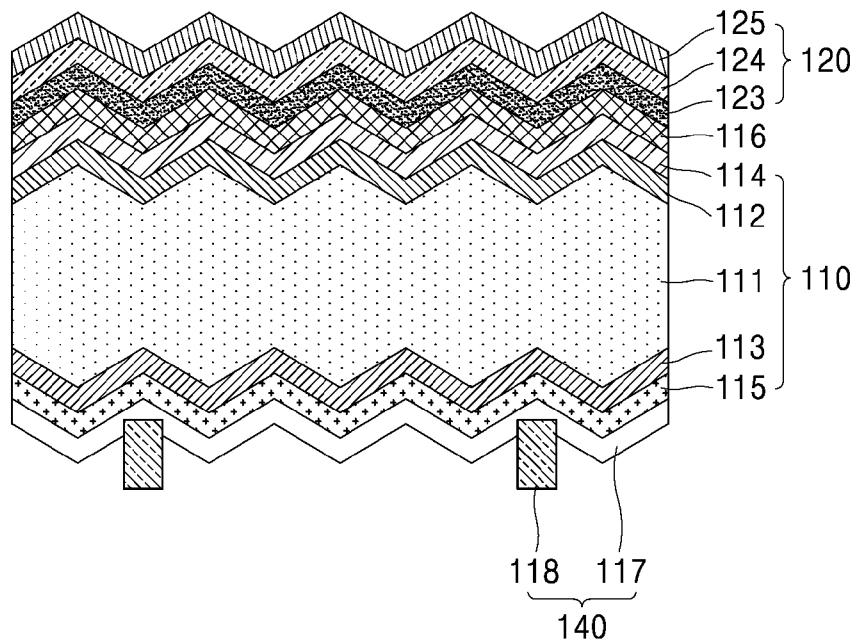
[도10]



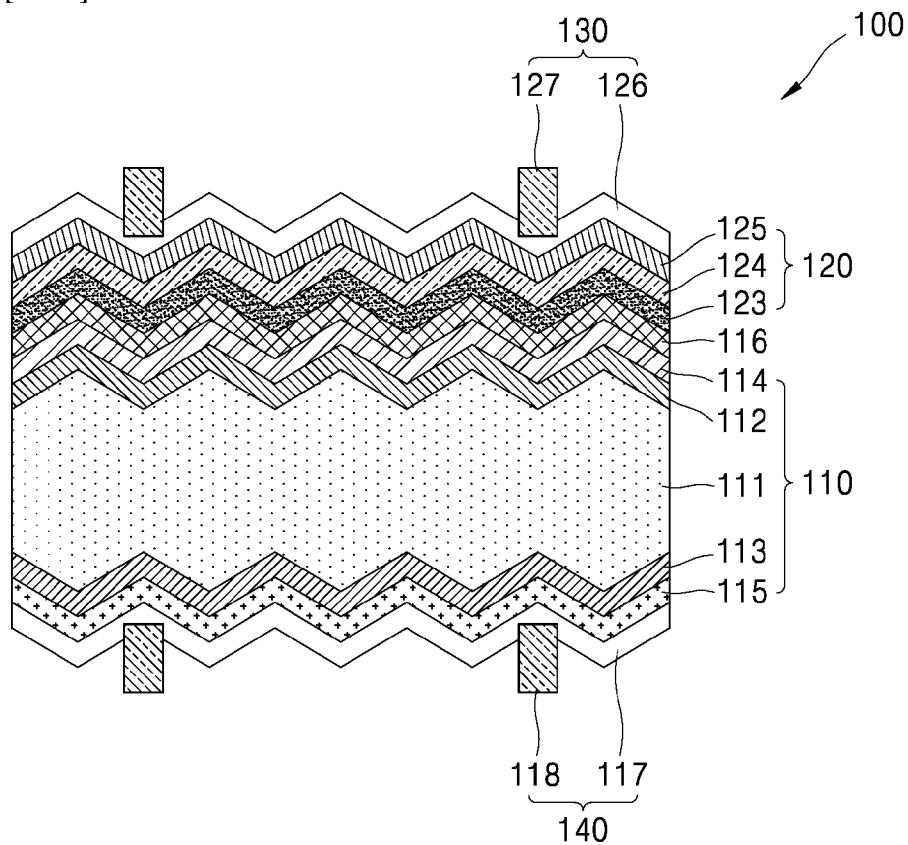
[도11]



[도12]



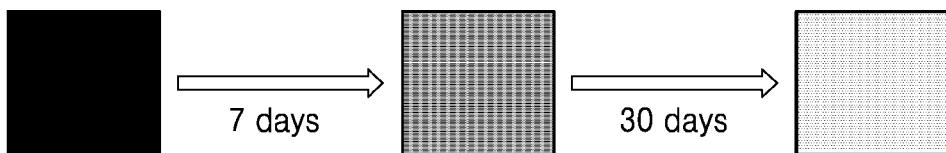
[도13]



[도14]



(a)



(b)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008724

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L 31/0725(2006.01)1, H01L 31/032(2006.01)i, H01L 31/036(2006.01)i, H01L 31/0236(2006.01)i, H01L 31/18(2006.01)i,

H01L 31/0216(2006.01)1

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L 31/0725; H01L 31/0216; H01L 31/0392; H01L 31/04; H01L 31/072; H01L 51/42; H01L 51/46; H01L 31/032; H01L 31/036; H01L 31/0236; H01L 31/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPPO internal) &amp; Keywords: perovskite layer, band gap, linear, step type, organic matter, inorganic matter, coating, vapor

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	W O 2017-128987 A 1 (NANJING TECH UNIVERSITY) 03 August 2017 See page 9, lines 4-23; page 11, lines 5-8; and clairas 1-3, 9, 1-12.	1-7,12-13,15-24
Y		8-11,14,25-31
Y	K R 10-1662526 B 1 (TES CO., LTD.) 14 October 2016 See claim 1; and figure 5.	8-10,25-28,31
Y	K R 10-1 139443 B 1 (LG ELECTRONICS INC.) 30 April 2012 See claims 1, 7; and figure 4.	11,29-31
Y	W O 2016-094966 A 1 (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 23 June 2016 See claim 18; and figure 3.	14
A	CN 105895803 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 24 August 2016 See claims 1-12; and figure 1.	1-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 NOVEMBER 2018 (07.11.2018)

Date of mailing of the international search report

07 NOVEMBER 2018 (07.11.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
 Daejeon, 35208, Republic of Korea  
 Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/008724

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2017-128987 A1	03/08/2017	CN 105895803 A CN 105895803 B CN 10841772 A KR 10-2018-009399 1 A	24/08/2016 01/06/2018 17/08/2018 22/08/2018
KR 10-1662526 B1	14/10/2016	NONE	
KR 10-1139443 B1	30/04/2012	CN 102074593 A EP 2293341 A2 EP 2293341 A3 JP 2011-061197 A KR 10-2011-0025481 A US 2011-0056544 A1	25/05/2011 09/03/2011 25/07/2012 24/03/2011 10/03/2011 10/03/2011
WO 2016-094966 A1	23/06/2016	AU 2015-367228 A1 AU 2015-367228 B2 CN 107210367 A EP 3075013 A1 KR 10-2017-0097724 A US 2018-0405764 A1	21/07/2016 20/04/2017 26/09/2017 05/10/2016 28/08/2017 04/01/2018
CN 105895803 A	24/08/2016	CN 108417720 A WO 2018-128987 A1	17/08/2018 03/08/2017

## 국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2018/008724

## A. 발명이 속하는 기술분류 (국제특허분류(IPC))

HOIL 31/0725(2012.01)i, HOIL 31/032(2006.01)i, HOIL 31/036(2006.01)i, HOIL 31/0236(2006.01)i, HOIL 31/18(2006.01)i, HOIL 31/0216(2006.01)i

## B. 조사된 분야

조사된 최소문헌 (국제 특허 분류를 기재)

H01L 31/0725 ; H01L 31/0216 ; H01L 31/0392 ; H01L 31/04 ; H01L 31/072 ; H01L 51/42 ; H01L 51/46 ; H01L 31/032 ; H01L 31/036 ; H01L 31/0236 ; H01L 31/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록 실용신안공보 및 한국공개실용신안공보 : 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC  
일본등록 실용신안공보 및 일본공개실용신안공보 : 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS (특허청 내부 검색시스템) & 키워드 : 페로브스 카이트 총, 밴드캡, 선형적, 계단형, 유기물, 무기물, 코팅, 증기(vapor)

## C. 관련문헌

카테고리타	인용문헌명 및 관련구절(해당하는 경우)의 기재	관련청구항
X	WO 2017-128987 AI (NANJING TECH UNIVERSITY) 2017.08.03 페이지 9, 라인 4-23 ; 페이지 11, 라인 5-8 ; 및 청구항 1-3, 9, 11-12 참조.	1-7, 12-13, 15-24
Y		8-11, 14, 25-31
Y	KR 10-1662526 B1 (주식회사 테스) 2016.10.14 청구항 1; 및 도면 5 참조.	8-10, 25-28, 31
Y	KR 10-1139443 B1 (엘지전자 주식회사) 2012.04.30 청구항 1, 7; 및 도면 4 참조.	11, 29-31
Y	WO 2016-094966 AI (COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL RESEARCH ORGANISATION) 2016.06.23 청구항 18; 및 도면 3 참조.	14
A	CN 105895803 A (NANJING TECH UNIVERSITY) 2016.08.24 청구항 1-12; 및 도면 1 참조.	1-31



추가문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

¾ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허 문헌에 속하는 문헌

## 국제조사의 실제 완료일

2018년 11월 07일 (07. 11.2018)

## 국제조사보고서 발송일

2018년 11월 07일 (07. 11.2018)

ISA/KR 의명(芝) 및 우편주소  
대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김성우

전화번호 +82-42-481-3348



¾ 끝

국제조사보고서에서  
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 2017-128987 A1	2017/08/03	CN 105895803 A CN 105895803 B CN 108417720 A KR 10-2018-0093991 A	2016/08/24 2018/06/01 2018/08/17 2018/08/22
KR 10-1662526 B1	2016/10/14	없음	
KR 10-1139443 B1	2012/04/30	CN 102074593 A EP 2293341 A2 EP 2293341 A3 JP 2011-061197 A KR 10-2011-0025481 A US 2011-0056544 A1	2011/05/25 2011/03/09 2012/07/25 2011/03/24 2011/03/10 2011/03/10
WO 2016-094966 A1	2016/06/23	AU 2015-367228 A1 AU 2015-367228 B2 CN 107210367 A EP 3075013 A1 KR 10-2017-0097724 A US 2018-0005764 A1	2016/07/21 2017/04/20 2017/09/26 2016/10/05 2017/08/28 2018/01/04
CN 105895803 A	2016/08/24	CN 108417720 A WO 2017-128987 A1	2018/08/17 2017/08/03